

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Учебник

2-е издание (электронное)

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по образованию в области
радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 211000
«Конструирование и технология электронных средств»



Москва
Лаборатория знаний
2017

УДК 544-022.532(075.8)
ББК 24+32.844.15я73
К89

Серия основана в 2009 г.

Кузнецов Н. Т.

К89 Основы нанотехнологии [Электронный ресурс] : учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрев, В. И. Марголин. — 2-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 400 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2017. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-476-8

В учебнике изложены общие представления о нанотехнологии, ее концептуальные проблемы. Затронуты вопросы самоорганизации и синергетики в наномире, проанализированы возможности нанотехнологии. Рассмотрены специфические особенности и проблемы наномира.

Для студентов, изучающих дисциплины, связанные с применением нанотехнологии, магистрантов и аспирантов, инженерно-технических и научных работников, а также интересующихся проблемами современной науки.

УДК 544-022.532(075.8)
ББК 24+32.844.15я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Основы нанотехнологии : учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрев, В. И. Марголин. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 397 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-0853-8.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	8
Глава 1. Общие представления о нанотехнологии	13
1.1. Научное мировоззрение и наномир	13
1.2. Исторические начала и корни нанотехнологии	18
1.3. Переход от микротехнологии к нанотехнологии. Наномир	31
1.4. Особенности наноразмерного состояния вещества	43
1.5. Терминологическая база нанотехнологии	47
1.6. Доктрина развития работ по нанотехнологии и наноматериалам в России.	54
1.7. Магистральные направления развития нанотехнологии. Прогнозы и перспективы	60
Контрольные вопросы к главе 1	85
Глава 2. Концептуальные проблемы нанотехнологии	87
2.1. Проблема размерных эффектов	87
2.2. Роль информации и информационной составляющей в наномире	95
2.3. Проблемы невоспроизводимости в нанотехнологии	102
2.4. Проблема измерений в квантовой механике и наномире	108
2.5. Проблема слабых и сверхслабых воздействий в нанотехнологии	120
2.6. Резонансные взаимодействия в наномире	128
2.6.1. Некоторые резонансные явления, перспективные для нанотехнологии.	128
2.6.2. Принцип фрактальности применительно к резонансным процессам и явлениям	132
2.7. Эффекты дальнего действия в наномире	137
2.7.1. Эффекты дальнего действия в наноразмерных структурах	137
2.7.2. Эффект ориентированной кристаллизации через аморфную среду	138
2.7.3. Эффект дальнего действия, возникающий при энергетическом воздействии на систему	144
Контрольные вопросы к главе 2	147
Глава 3. Самоорганизация и синергетика в наномире	149
3.1. Процессы самоорганизации и синергетика	152
3.2. Реализация процессов самоорганизации в различных системах	166
3.3. Некоторые представления о роли самоорганизации в наномире	178
3.3.1. Кластер. Магические числа	179
3.3.2. Структурные скелеты и надмолекулярное состояние вещества. Понятие мезофазы	182

3.4. Применение процессов самоорганизации для технологических целей	184
3.5. Самоорганизация в биологических объектах	193
3.6. Самоорганизация как целенаправленный детерминированный выбор направления эволюционного процесса	203
3.6.1. Особенности химической связи в неорганических, органических и элементоорганических соединениях	204
3.6.2. Химические реакции и процессы самоорганизации	208
3.7. Фрактальные структуры и самоорганизация	215
Контрольные вопросы к главе 3	226
Глава 4. Специфические особенности и проблемы наномира	227
4.1. Основные понятия нелинейной динамики	227
4.2. Диссипативные системы. Бифуркации.	234
4.3. Поверхностные, межфазные и граничные особенности объектов наномира	239
4.4. Проблема чистоты материала, вещества и поверхности	250
4.4.1. Проблема чистоты материала	250
4.4.2. Проблема чистоты поверхности	257
4.4.3. Проблема шероховатости поверхности.	262
4.5. Механические особенности. Закон Холла–Петча	266
4.6. Междисциплинарные области использования наноразмерных материалов и композитов	272
4.7. Фундаментальные и прикладные аспекты наномедицины и нанобиологии.	279
Контрольные вопросы к главе 4	288
Глава 5. Методы исследования вещества в наноразмерном состоянии	289
5.1. Проблемы метрологии в наномире	289
5.2. Автоионный микроскоп	294
5.3. Рентгеновская микроскопия	298
5.4. Просвечивающая электронная микроскопия	304
5.5. Растровая электронная микроскопия. Общие представления.	312
5.6. Механизмы формирования контраста в РЭМ	322
5.7. Электронная оже-спектроскопия	335
5.8. Рентгеновский микроанализ	341
5.9. Рентгеноструктурный анализ	348
5.10. Сканирующая туннельно-зондовая и атомно-силовая микроскопия	353
5.11. Микроскопия ближнего поля	367
Контрольные вопросы к главе 5	375
Цитируемая литература	377
Дополнительная литература	392

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последняя треть прошлого, двадцатого, века существенно изменила и расширила наши представления об окружающем мире. Появились новые, революционные в хорошем смысле слова, подходы к описанию природы, например фрактальная геометрия и фрактальная физика, теория детерминированного хаоса, нелинейная динамика, термодинамика неравновесных процессов. Развитие аналитической инструментальной базы привело к появлению таких прецизионных методов исследования, как комплекс туннельно-зондовых технологий, включающий сканирующую туннельную, атомно-силовую, электро-силовую и магнитно-силовую микроскопию. Многие лаборатории и исследовательские центры расширили парк своей научной аппаратуры за счет микроскопов ближнего поля, конфокальных оптических и конфокальных лазерных микроскопов, электронных микроскопов сверхвысокого разрешения и высоко-разрешающих сканирующих электронных микроскопов.

Эти новации в науке и технике выявили непростую проблему перехода от микромира к наномиру, в узком аспекте — от микротехнологии и микроэлектроники к нанотехнологии и нанoeлектронике, а в более глобальном — к расширению научного мировоззрения. Для неорганической химии переход в наноразмерный масштаб позволил обнаружить новые структурные типы, строение которых не соответствует законам классической кристаллографии. Для наночастиц характерны разнообразные структурные элементы — нульмерные, одномерные, двухмерные, трехмерные, имеющие обычную структуру и фрактальные. Наносистемы далеки от равновесного состояния в силу различных причин, в том числе из-за наличия развитой поверхности. Атомы вблизи поверхности отличны как по структурным, так и физико-химическим характеристикам от атомов в объеме кристалла, а состав приповерхностной области не соответствует стехиометрическому составу химического соединения. Многообразие наночастиц и структурная неоднородность наносостояния не всегда укладываются в представления классической кристаллографии.

В рамках классической кристаллохимии все структурные типы можно разделить на 5 категорий в соответствии с основной доминантой структуры: координационные, островные, цепочечные, слоистые, каркасные. В наноструктурах доминант может быть несколько. Это справедливо как по отношению к доминантам отдельных соседних фрагментов, так и по отношению к объединяющей доминанте, в соответствии с которой фрагменты образуют структуру следующего уровня иерархии. Анализируя структуру наночастиц (осуществляя целенаправленный синтез структуры гипотетической наносистемы с целью придания ей требуемой функциональности), следует выделить

основные структурные фрагменты и на каждом уровне иерархии в пределах каждого фрагмента определить основные структурные доминанты.

Неорганические наночастицы по своей структуре часто корреспондируют с известными ранее характерными чертами биологических объектов. В диапазоне наноразмеров весьма вероятно конвергенция между живой и неживой природой, т. е. совместимость органических и неорганических веществ, так как для наночастиц снимаются многие запреты и ограничения классической симметрии на совместимость элементов. (В настоящее время признанным центром таких исследований является «Курчатник», возглавляемый М. Н. Ковальчуком.) В неорганическом наномире реализуется пентагональная и икосаэдрическая симметрия, допустимы поворотные и винтовые оси 5-го, 7-го и более высоких порядков, возможна геликоидальная симметрия.

По всей вероятности, реализуются не только все три типа геометрии постоянной кривизны — Евклида, Лобачевского и Римана (здесь уместно вспомнить гипотезу Вернадского), но и определенные конструкции проективной геометрии. Наномир демонстрирует многообразие структур и, как следствие, многообразие форм наночастиц.

В 1959 г. нобелевский лауреат Р. Фейнман выразительно сказал, «что полно игрушек на полу в комнате», объясняя тем самым, что в области малых размеров масса интересного. Многие считают это началом нанопохи. Однако Фейнман имел в виду чисто количественные аспекты. В 1977 г. другой нобелевский лауреат Илья Романович Пригожин указал на невозможность простого перехода от процессов на макроскопическом уровне к обратимым процессам на микроскопическом уровне и определил круг проблем, связанных с решением этой задачи. Выдающиеся открытия отечественных и зарубежных химиков в области синтеза и исследования строения наночастиц открывают новую страницу в ее преодолении. Современные аналитические методы высокого разрешения позволяют экспериментально изучать наносостояние на уровне индивидуальных наноразмерных объектов — наночастиц и кластеров.

С уменьшением размеров объектов возрастает потенциальное быстродействие системы, что является очень важным аспектом для электроники и вычислительной техники. Достигнутое быстродействие в реальных устройствах составляет уже около 1 нс (10^{-9} с), но может быть еще уменьшено на несколько порядков, в ряде наноструктур — до фемтосекунд.

Сейчас первостепенное значение имеют фундаментальные исследования, направленные на создание принципиально новых технологических процессов, материалов и продуктов в таких областях, где традиционными методами в принципе невозможно достигнуть требуемых результатов, особенно это касается материаловедения.

В громадном и слабо освоенном промежутке между макроуровнем (где действуют хорошо разработанные континуальные теории сплошных сред и инженерные методы расчета и конструирования), плавно переходящим в микроуровень, и атомарным (подчиненным законам квантовой механики) находится обширный уровень структуры материи, — наномир. Именно на этом уровне протекают жизненно важные биохимические процессы между макромолекулами ДНК, РНК, белками, ферментами, субклеточными структурами,

требующие более глубокого понимания. В наномире могут быть искусственно созданы неизвестные ранее продукты и технологии, способные радикально изменить жизнь человеческого сообщества. Возникающие при малых размерах и низких температурах специфические квантовые размерные эффекты могут быть использованы в электронике, оптике, вычислительной технике.

Поэтому можно только приветствовать появление учебника, в котором проложен мост к пониманию физических основ и физико-химических проблем нанотехнологии и наноэлектроники, рассмотрены на концептуальном уровне многие вопросы, в том числе основы фрактальной геометрии, фрактальной физики и нелинейной динамики.

Отличие представляемого учебника от прочих, довольно многочисленных учебных пособий и монографий в области нанотехнологии состоит в том, что авторы стремятся уходить от обсуждения частных проблем, явлений и нано-эффектов, освещая общие представления и концептуальные подходы к нанотехнологии и наномиру. Рассматриваются основы наших представлений о нанотехнологии, ценности этого направления науки сегодня и ее перспективы на будущее в максимально обобщенном виде.

К достоинствам учебника следует отнести четко прослеживаемое желание авторов делать упор на физическую и химическую интерпретацию рассматриваемых явлений, а не на написание ворохов длиннейших формул, которые угнетающе действуют на психику читателя, обрекая его на сомнения в собственной умственной полноценности. Физическая, а не математическая интерпретация окружающего мира намного доступней и эффективней для читателя любого уровня подготовленности.

Следует также отметить, что данный учебник написан авторами в порядке личной инициативы, без поддержки каких-либо фондов, благотворительных организаций, грантов и поощрительных премий.

*Директор ВИАМ
академик Е. Н. Каблов*

ВВЕДЕНИЕ

Развитие наших представлений об окружающем мире тесно связано с возможностью познавать его на всех масштабных уровнях: от гигантских звездных систем до мельчайших вирусов и в перспективе — молекул и атомов. Ограниченность и определенное несовершенство человеческого организма, способного познавать мир с помощью органов пяти чувств в очень ограниченных диапазонах (зрение: 0,3–0,6 мкм, слух: 40–20000 Гц), вынуждают применять для познания мира инструментальную технику, которая позволяет получать в том или ином виде, прямо или косвенно интересующую информацию. Оптический микроскоп и телескоп расширили наши представления об окружающем мире сразу по обе стороны доступного человеку масштабного диапазона. Процессы, происходящие в далеком космосе, в макро- и микромире оказались приоткрытыми для исследования и изучения. Применение полученных знаний на практике позволило создать мощнейшую технологическую базу человечества.

Совершенствование методов исследования позволяло двигаться по масштабной шкале, познавая все более мелкие объекты. Мечтой многих исследователей было увидеть мельчайшие структурные единицы материи — атомы и молекулы. Для этого надо было освоить масштабный диапазон, лежащий в области нанометров (порядка 10^{-9} м). В соответствии с масштабной приставкой «нано» (от греческого *нанос* — карлик) этот масштаб стали называть наноразмерным, а все с ним связанное получило приставку «нано». Однако оказалось, что переход в нанодиапазон не является простым переходом к другой единице измерения, все гораздо глубже. Свойства вещества в наносостоянии оказались весьма отличными от свойств в привычных агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твердом и плазменном. Это дает право считать наносостояние пятым состоянием вещества, поскольку любое вещество может быть получено и исследовано в этом состоянии.

Сейчас мир стоит на пороге новой научно-технической революции, последствия которой представить пока затруднительно. Ученые вплотную подошли к оперированию объектами с размерами нанометрового диапазона, что и получило комплексное название нанотехнологии, ее фундаментальную часть принято называть нанонаукой, а совокупность исследуемых объектов — наномиром. И это действительно очередная революция, но прежде всего она, как ни странно, должна произойти в умах людей.

Объектами нанотехнологий являются не только, собственно, низкоразмерные объекты — наноэлементы с характерными размерами как минимум по одной пространственной координате (наноусы, наночастицы, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, нанопленки), но и макроскопические объекты (объемные материалы, отдельные элементы устройств и систем), структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных наноэлементов и существенно отличается от свойств более крупных объектов того же состава. При этом под устройствами или системами, изготавливаемыми с использованием нанотехнологий, понимают таковые, в которых как минимум один компонент является объектом нанотехнологий (т. е. существует как минимум одна стадия технологического процесса, результатом которой является объект нанотехнологий).

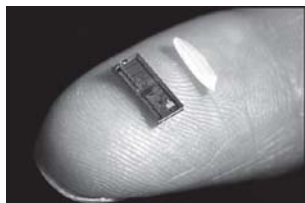
К сфере нанотехнологии относятся нанокристаллы и наночастицы (в том числе и квантовые точки), нанотрубки, нановолокна, наноусы, двумерные нанообъекты с характерными толщинами порядка размера молекул. Под наноструктурами понимают комбинации вышеперечисленных элементов, для которых наблюдаемые физические свойства непосредственно определяются размерно-зависимыми свойствами элементов: это многослойные и многополосные структуры и сетки; твердотельные гибриды и гетероструктуры на основе полупроводников, металлов и магнетиков; элементы или наборы элементов, контролируемо модифицированные функциональными молекулами, мицеллами или биологическими объектами субмикронных размеров.

К наноматериалам относят полностью или частично состоящие из вышеперечисленных элементов твердые или жидкие материалы, для которых какие-либо макроскопические свойства определяются размерами и/или взаимным расположением элементов:

- наночастицы в твердых, полимерных и жидкокристаллических матрицах;
- наночастицы на подложках;
- нанокапсулы;
- слоистые материалы с характерным размером фрагментов порядка постоянной решетки;
- суперкристаллы на основе упорядоченных наноэлементов;
- гранулированные наноразмерные материалы;
- бионаноматериалы и биофункционализированные наноматериалы;
- объекты традиционных технологий (нанопорошки, нанопористые материалы, золи, гели, эмульсии, пены, наногетерогенные полимеры и т. д.).

Нанонаука и нанотехнология создают принципиально новую техническую и технологическую базу цивилизации и опираются на новейшие достижения в области химии и физической химии, коллоидной химии, прикладной математики, физики твердого тела, фрактальной физики и геометрии, нелинейной динамики, динамического хаоса, материаловедения и других естественных наук. Современная нанотехнология отличается тем, что она соединила талант химика-синтетика, химика-аналитика с мастерством инженера, и именно этот союз позволил создать самые замысловатые структуры благодаря использованию как разнообразных темплатов, так и бестемплатных процессов.

В результате технологической революции элемент информационного устройства сам стал производить сложные действия над потоками информации, общаясь с внешним миром на языке математической логики. Эти информационные потоки могут быть реализованы в виде переноса заряженных частиц или квантов электромагнитного поля. Каждый последующий этап компьютерной эволюции будет изменять именно функции элементов информационных устройств, а важнейшие принципы их работы и, возможно, технологии их изготовления предыдущей революции останутся в какой-то степени



до поры и времени консервативными. Но только до той поры, пока в недрах технологического прогресса не созреет новая техническая революция нанотехнологии. Технологические достижения в области создания элементной базы современных компьютеров наглядно иллюстрирует показанный на снимке микропроцессор фирмы «Интел», содержащий 4,7 млн транзисторов и размещенный на кончике пальца рядом с рисовым зернышком [1].

Однако тысячи остроумных приемов и десятки сложных физических явлений не реализуют сами по себе предмет развитой технологии, а нанотехнологии в особенности. Не существует такого приема или явления, которые могли бы самостоятельно выразить ее сущность. Элементную базу современной микроэлектроники, к примеру, для достижения практически любой поставленной цели можно реализовывать на основе самых разнообразных физических явлений и использовать разные материалы — полупроводниковые, сверхпроводящие, магнитные или оптические. При этом должен сохраняться единственный принцип — это обработка информационных сигналов в мезоскопически и микроскопически малых областях твердого тела, в которых средствами современной технологии создано определенное распределение электронных свойств. Однако на смену микроэлектронике идет наноэлектроника, а есть еще нанохимия, нанобиология и наномедицина. По-видимому, роль биологии и химии будет еще больше возрастать, несмотря на то что уже сейчас они являются магистральными направлениями развития нанотехнологии.

Потоки электронов, заключенные в полупроводниковый кристалл, дали в свое время начало новой ветви эволюции элементной базы — поколению интегральных схем. Подвижность электронов в сочетании с малыми внутрикристаллическими размерами обеспечили скорость, а структура твердого тела — организацию информационных потоков в микропространстве. Это привело к необходимости формировать кристалл с почти идеальным расположением атомов в решетке, заданным распределением примесей, образующих внутри кристалла сложную пространственную фигуру, и созданием на поверхности кристаллов элементов с возможно более малыми размерами (планарная технология). Эти принципы распространились уже и на аморфные твердые тела, а не только на идеальные кристаллы. В нанотехнологии ситуация существенно более сложная и принципиально иная. Нужно отказаться от многих привычных взглядов и понятий или относиться к ним по крайней мере с величайшей осторожностью. Более того, надо осознать многие непривычные

и вызывающие инстинктивное отторжение понятия, химические и физические, и разнообразные явления в наномире. Например, признать, что структура наночастицы может изменяться под влиянием внутренних и внешних условий, что химическая связь на первых стадиях химических реакций лабильна, что устойчивые нанообразования и наночастицы могут быть у любого вещества.

Ограничение требований регулярности трансляционной симметрии приводит к появлению икосаэдрических форм упаковки с пентагональной симметрией для неорганических частиц. Реализуются также наночастицы с когерентными границами раздела между структурными фрагментами различной симметрии.

При изучении структурно-неоднородных наночастиц можно обнаружить общие черты с такими явлениями, как послыйный и блочный полиморфизм, изоморфизм с заполнением пространства, автоизоморфизм (внутренний твердый раствор), двойникование, эпитаксиальное соответствие, псевдоморфное сопряжение, модуляция подрешеток, сверхструктурное упорядочение (в том числе упорядочение вакансий в дефицитных структурах), образование несоизмерных (мисфит-) структур и т. д. Можно утверждать только, что имеются искаженные фрагменты известных структур. Следовательно, можно непосредственно использовать концепцию фрагментарности. Согласно этой концепции, некоторые кристаллические структуры природных минералов могут рассматриваться в качестве сложных, построенных из модулей (фрагментов) или структурных блоков, как бы заимствованных из других кристаллов или кристаллических решеток. Если требуется более одного вида блоков для построения трехмерной структуры в целом, то этот случай называется полисоматизмом. Являясь обобщением более частных понятий политипизма, полисоматизма, гибридности, турбостратификации (одномерной разупорядоченности в слоистых структурах), концепция фрагментарности указывает направление, где минерологи могли бы искать новые минеральные структуры и составы.

Дуализм состояний наночастиц определяет случайный характер их образования, что означает временную зависимость параметров системы частиц. Для теоретического анализа наносостояния необходимо преодолеть и другие трудности концептуального характера. Самое главное, что они уже в определенной степени известны. В 1977 г. нобелевский лауреат И. Р. Пригожин (1917–2003) указал на невозможность простого перехода от процессов на макроскопическом уровне к обратимым процессам на микроскопическом уровне и определил круг проблем, связанных с решением этой задачи. Выдающиеся открытия отечественных и зарубежных химиков в области синтеза и исследования строения наночастиц открывают новую страницу в исследовании этой проблемы.

Переход к нанотехнологии является довольно болезненным, как и любая революция, а впрочем, любая неожиданная ломка привычных представлений, даже заключающаяся в простом, но резком расширении границ мировосприятия. В связи с этим осмелимся привести две цитаты. Первая принадлежит американскому философу Уильяму Джеймсу (1842–1910), занимавшемуся философией научного познания [2–4]: «В любой науке вокруг общепризнанных и упорядоченных фактов вечно кружит пыльное облако исключений из правил —

явлений малозаметных, непостоянных, редко встречающихся, явлений, которые проще игнорировать, нежели рассматривать. Всякая наука стремится к идеальному состоянию замкнутой и строгой системы истин. Феномены, не подлежащие классификации в рамках системы, считаются парадоксальными нелепостями и заведомо не истинны. Ими пренебрегают и их отвергают, исходя из лучших побуждений научной совести. Тот, кто всерьез займется иррегулярными феноменами, окажется способен создать новую науку на фундаменте старой. По завершении же этого процесса правилами обновленной науки по большей части станут вчерашние исключения».

Вторая цитата принадлежит нашему соотечественнику, физику, занимающемуся проблемами квантовых измерений, Михаилу Борисовичу Менскому [5]: «Нерешенные концептуальные вопросы квантовой механики часто объединяют под именем «проблемы измерения». Они не имеют, подобно другим проблемам в физике, вполне ясной и однозначной формулировки и порой разными авторами преподносятся по-разному. Более того, большое число вполне квалифицированных и опытных специалистов считает, что никаких концептуальных проблем в квантовой механике вообще не существует. Те, кто такие проблемы обсуждает, часто встречают не только непонимание, но и осуждение. Типичная оценка такого рода обсуждений состоит в замечании, что это не физика, а философия, и при этом слово «философия» иногда произносится несколько свысока <...> Парадоксы в квантовой физике возникают лишь тогда, когда исследователь не удовлетворяется этим «физическим» уровнем теории, когда он ставит такие вопросы, которые в физике ставить не принято, другими словами, когда он берет на себя смелость попытаться выйти за пределы физики. Вполне оправданной является точка зрения, что такая попытка со стороны физика не имеет смысла. Те, кто этой точки зрения придерживается, не заслуживают осуждения. Более того, они по-своему правы, потому что для конструктивной работы в физике необходимо ограничить себя точно сформулированными, чисто «физическими» задачами. Однако для некоторых физиков оказывается необходимым иногда попытаться выйти за рамки собственно физической методологии и поставить более широкий круг вопросов. Вот тогда возникают квантовые парадоксы. Оказывается, что попытки разрешить эти парадоксы могут приводить к удивительным новым концепциям, которые, по меньшей мере, весьма любопытны. Нельзя сказать, что на этом пути достигнут существенный прогресс. Однако красота и смелость возникающей при этом картины квантового мира невольно заставляют надеяться, что этот путь позволит в конце концов вывести теорию на качественно новый уровень». Все это полностью можно отнести и к нанотехнологии. Безусловно, на начальном этапе своего становления нанотехнология будет сталкиваться с сопротивлением консервативно мыслящих исследователей.

Можно утверждать, что по мере освоения нанометрового диапазона все более значительную роль станут играть ранее малозаметные на фоне больших энергозатрат резонансные эффекты и сопряженные с ними слабые и сверхслабые воздействия на наноразмерные системы.

Процесс этот начался недавно и уже принес интереснейшие результаты, которые имеют тенденцию к нарастанию, причем лавинообразному.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НАНОТЕХНОЛОГИИ

1.1. Научное мировоззрение и наномир

Если исходить из хронологических представлений, то на фоне всей истории человечества, насчитывающей десятки тысяч лет (а по некоторым данным это число больше на один-два порядка), феномен науки и соответствующее ему представление о научном мировоззрении исключительно молоды. До появления научного взгляда на окружающий мир существовало два основных подхода к познанию этого мира — мистический и схоластический.

Самый древний, мистический, исходил из того, что мы через свои органы чувств познаем очень маленькую часть окружающего мира, населенного недоступными нам в ощущениях в обыденной жизни мистическими существами. Эти мистические существа и управляют миром и всеми явлениями в нем. Посему познавать мир бессмысленно, а необходимо лишь установить какой-либо контакт с этими мистическими существами и заставить их служить себе и выполнять все наши просьбы. Наивно думать, что технический прогресс человечества похоронил эти представления. Если обратиться к современной российской массовой прессе, то нормальный ум будет поражен обилием рекламы услуг бесчисленного числа колдунов, предсказателей, знахарей, астрологов.

Следующий в хронологическом порядке подход к познанию мира — схоластический, он берет свое название от школы схоластиков. Самый яркий ее представитель — великий Аристотель (384–322 гг. до н.э.). Основная идея — мир надо познавать путем строгих логических рассуждений, и если они верены, то проверять их на практике бессмысленно, аморально и даже вредно. До нас дошло описание многочасового спора Альберта Великого (Альберт фон Больштедт, 1193–1280) и его ученика Фомы Аквинского (1225–1274) на актуальную и животрепещущую тему — есть ли у крота глаза. Присутствовавший при том садовник предложил им отловить крота и сразу узнать истину. Его «убогое» предложение было гневно отринуто великими мужами с криками: «Ни в коем случае, мы должны в принципе познать, есть ли у крота глаза!!!».

Идеи и трактаты Аристотеля были взяты на вооружение сначала в арабском мире, известном своими выдающимися достижениями в математике, медицине, географии и прочих областях знания. Затем они благополучно перекочевали в Европу, где и процветали под «доброй» дланью католической церкви. Почти тысячу лет просвещенная и такая умная Европа зачитывалась трактатами Аристотеля и свято верила его безупречным логическим выводам. К примеру — таким: у женщин зубов больше, чем у мужчин, а у мужчин их 34;

**Рис. 1.1.** Роджер Бэкон**Рис. 1.2.** Фрэнсис Бэкон

у мухи 8 лап; если жениться рано, то дети будут женского пола. Проверить эти перлы схоластической мысли в Европе никто так и не удосужился.

Эти своеобразные подходы критиковал еще великий Леонардо да Винчи (1452–1519): «Нужно руководствоваться показаниями опыта, — писал он, — и разнообразить условия до тех пор, пока мы не извлечем из опыта общих законов, ибо лишь опыт открывает нам общие законы». Под этой фразой обеими руками подпишется каждый естествоиспытатель современности.

В специальном трактате англичанин Роджер Бэкон (1214–1292, рис. 1.1) призывал расстаться со словами как источником мудрости и обратиться к опыту. Бэкон выдвинул идею о качественно различных элементах, комбинации которых образуют конкретные вещи. Бэкон отрицал атомистическое учение о неделимости атомов и пустоте. Критикуя схоластов, он видел основу всякого познания в опыте.

Его благородное дело завершил через 300 лет другой монах — Фрэнсис Бэкон (1561–1626, рис. 1.2), противопоставивший категориям схоластической философии, спекулятивным рассуждениям о Боге, природе и человеке доктрину «естественной» философии, базирующейся на опытном познании мира. Он впервые сформулировал идею универсальной реформы человеческого знания на базе утверждения опытного метода исследований и открытий. «Истина — дочь Времени, а не Авторитета». Наука, по Бэкону, должна дать человеку власть над природой, увеличить его могущество и улучшить его жизнь. С этой точки зрения он критиковал схоластику и ее силлогистический метод, которому он противопоставил обращение к опыту и обработку его методом индукции, подчеркивая значение эксперимента.

Акцентирование значения научного метода позволило Бэкону выдвинуть важный для педагогики принцип, согласно которому цель образования — не накопление возможно большей суммы знаний, а умение пользоваться методами их приобретения. Бэкон постулировал основные принципы научного мировоззрения. Они очень просты в формулировке и в то же время не просты в исполнении. Первая заповедь или основной постулат: «Критерий истины — эксперимент». И только он. Это значит, что если самая замечательная

и единственно верная теория противоречит эксперименту, то неверна теория, а не эксперимент или его результаты (безусловно, эксперимент должен быть абсолютно корректен).

Вторая заповедь: «Эксперимент должен быть воспроизводим и повторяем». Это значит, что если эксперименты проводятся в одинаковых условиях, то они должны давать одинаковые результаты, где и сколько бы раз они ни производились. Поэтому наука не занимается исследованием таких невоспроизводимых и неповторяемых явлений, как телепатия, телекинез.

Становление и развитие научного мышления происходили в основном в европейских странах и тяготевших к ним ареалах (США, Канада, Япония и т. д.). А вот арабский мир, долгое время живший в плену схоластических аристотелевых представлений, потерял темп развития, и, возможно, навсегда. Правда, и в трудах Рене Декарта (1596–1650) можно найти некоторые рецидивы схоластического мировоззрения, в его основаниях логики первым правилом было: «Ничего не принимать за истинное и не включать в свои суждения, пока оно моим разумом ясно не признано таковым, и таким образом ограждать себя от всякой торопливости в суждениях и от всяких предвзятых мнений» [6]. То есть критерий истины отнюдь не эксперимент, а разум Декарта.

Со времени постулирования основ научного подхода, по меркам истории человечества, прошло ничтожное количество времени. Однако был достигнут совершенно поразительный результат в области технического прогресса, опиравшегося на результаты научных исследований. Эпоху пара, начавшуюся в 1769 г. с изобретения, вернее факта патентования, паровой машины Джеймсом Уаттом, сменила эпоха электричества, ее — эпоха информационных технологий, и мы уже вступаем в эпоху нанотехнологий.

В связи с этим приведем некоторые соображения по поводу научного мировоззрения в целом и роли личности в частности. Происходящее на наших глазах становление и развитие нанонауки требуют от исследователей определенной ломки привычных научных представлений и принятия новых научных парадигм. Принятие основных положений фрактальной геометрии и физики, нелинейной динамики и многомерной геометрии уже не вызывает прежнего отторжения и является осознанной необходимостью. Будучи пограничной междисциплинарной областью знания, нанотехнология впитала в числе прочего и различные положения квантовой механики. Вследствие этого, совокупное или, как теперь модно говорить, синергетическое воздействие этих составляющих нанотехнологии приводит к размытию основных постулатов научного мировоззрения. Малейшее, совершенно незначительное изменение параметра в начальных условиях нелинейной системы приводит к ее эволюции по разным сценариям. Самое неприятное, что количественное изменение этого параметра чаще всего находится за пределами чувствительности нашей аппаратуры. В наносистемах мы чаще всего не имеем возможности эти изменения проконтролировать, и вопрос о воспроизводимости экспериментов из дискуссионного переходит в область практического, что будет обсуждено далее.

Как справедливо отмечают П. С. Ланда и др. [7], эксперимент, даже абсолютно корректный, сам по себе не обеспечивает правильное понимание наблюдаемых и регистрируемых этим экспериментов явлений. Об этом свиде-

тельствуется достаточно большое количество неверных понятий и представлений, довольно долго господствовавших в науке и совершенно не противоречивших имевшимся на тот момент экспериментальным данным. Причины такого явления лежат отнюдь не в недобросовестности исследователей (хотя, к сожалению, бывает и такое, но, к счастью, чрезвычайно редко), а в том, что часто возникает невозможность разделить в эксперименте причину и следствие изучаемого явления. К таким заблуждениям можно отнести теорию теплорода для описания тепловых явлений, в которой теплород рассматривался как специфическая материальная субстанция с особыми, только ему присущими свойствами (невесомостью, высокой упругостью, способностью проникать в мельчайшие поры твердого тела и расширять их). Теория теплорода находилась в удовлетворительном согласии с имевшимся к тому времени набором экспериментальных данных по тепловым явлениям, но не могла объяснить преобразование механической энергии в тепловую [7].

Одним из наиболее долго живших заблуждений (более века) являлось объяснение Л. Эйлером голубизны неба. Он полагал, что молекулы воздуха имеют свой цвет и сильно поглощают синие лучи, поэтому небо так и светится. На самом деле молекулы воздуха прозрачны для видимого света и поглощают только ультрафиолетовое излучение, а цвет неба определяется рэлеевским «законом синего неба» (зависимость интенсивности рассеянного света от его частоты), открытым в 1899 г. Джоном Уильямом Стреттом, лордом Рэлеем III.

Особую опасность в плане неверно трактуемых экспериментов представляют лежащие на пределе чувствительности используемой аппаратуры так называемые пограничные явления. Это может приводить к «наблюдению» несуществующих феноменов, таких, к примеру, как «обнаруженные» в 1903 г. Р. Блондло (1849–1930) N-лучи. Около 100 статей о N-лучах были опубликованы в первой половине 1904 г., причем только французскими физиками, так как остальной научный мир отнесся к этому открытию скептически. N-лучи поляризовали, намагничивали. Жан Беккерель (1878–1953), сын Анри Беккереля, утверждал, что N-лучи можно передавать по проводу, так же как свет передается по изогнутой стеклянной палочке благодаря внутреннему отражению. Блондло утверждал, что металлы можно «анестезировать» эфиром, хлороформом или спиртом, после чего они переставали испускать и передавать N-лучи. Он установил также, что N-лучи проходят и через черную бумагу, и через алюминий. Ученый ставил опыты с кирпичом: заворачивал его в черную бумагу и оставлял на улице, где лучи солнца, проходя через бумагу, попадали в кирпич. При этом кирпич запасался N-лучами и испускал их, даже будучи завернутым в черную бумагу. Французские физики «обнаружили», что N-лучи испускались растущими растениями, овощами и даже трупом человека. Шарпантье (1860–1956) нашел, что слух и обоняние также обострялись под их влиянием, как и зрение. Колеблющийся камертон испускал сильные N-лучи.

Французская академия увенчала работу Блондло своим признанием, присудив ему премию Лаланда и золотую медаль «За открытие N-лучей». Однако американский физик Роберт Вуд доказал, что никаких таких лучей не существует. Блондло был вполне искренний человек и большой ученый (в отличие от тех его коллег, которые подхватили и растиражировали его «открытие»), но он пал жертвой чрезмерного зрительного воображения после многих лет рабо-

ты с приборами в темноте на пороге наблюдаемых явлений. Многие явления наномира пока лежат на пороге чувствительности имеющейся аппаратуры, и надо очень внимательно и скрупулезно относиться к наблюдаемым явлениям и их трактовке, чтобы не повторить путь Блондло.

Еще сложнее обстоит дело с пониманием сущности процессов самоорганизации материи, само наличие которых сомнению, естественно, уже не подвергается, но на пути их познания и объяснения исследователя ждет множество камней и мощных подводных течений, что имеет и некоторые исторические корни. Научное мировоззрение тесно связано с его носителями — учеными, которые, в общем-то, обычные люди, со своими пристрастиями. А пристрастия эти, к сожалению, могут проецироваться на их профессиональную деятельность.

Двигаясь все дальше по пути познания мира, ученые вместе с тем иногда сами возводят препятствия на его пути. Когда новое не приемлет исследователь среднего стандарта, это не оказывает заметного влияния на ход науки. Но когда ее рост сдерживают авторитеты, имена, корифеи — последствия могут быть печальными. Теорию относительности так и не приняли великий А. Пуанкаре (1854–1912) и выдающийся ученый Э. Резерфорд (1871–1937). Нобелевский лауреат Ф. Ленард (1862–1947) назвал эту теорию «математической стряпней» [8].

Наш соотечественник Б. Белоусов (1893–1970) открыл периодические реакции и установил, что неравновесность состояния какого-либо явления может стать причиной возникновения в нем порядка. Его статью «Периодически действующая реакция и ее механизм» журнал отклонил, снисходительно разъяснив автору, что подобного быть не может, поскольку химические процессы необратимы. Против Белоусова выступили не вторые лица, которые все же в меньшей степени формируют общественное мнение, а большие ученые — Л. Ландау (1908–1968), М. Леонтович (1902–1981).

В штывы был встречен и Периодический закон Д. И. Менделеева. Немецкий химик Р. Бунзен (1811–1899) назвал результат Менделеева (1834–1907) обыкновенной игрой в цифры, а В. Оствальд (1853–1932) заявил, что периодический закон не закон, а неопределенное правило. Однако и сам Дмитрий Иванович вкуче с А. Кольбе (1818–1884) и Н. Меншуткиным (1842–1907) резко выступал против идей Вант-Гоффа (1852–1911) и А. Бутлерова (1828–1886) по архитектуре молекул. Да и сам А. Эйнштейн (1879–1955), ознакомившись с квантовой моделью Н. Бора (1885–1962), заявил: «Мне все очень понятно. Но если это правильно, то оно означает конец физики как науки» [9]. Погорячился несколько, разумеется.

Весьма интересна и точка зрения Э. Шрёдингера (1887–1961): «Феномены оценки мира, удивления и отыскания загадок, касающиеся не конкретных сторон явлений, а явлений вообще, и навязанные нам не тупицами, а людьми, одаренными высшей способностью к мышлению, указывают, по-моему, на то, что в переживаемом нами существуют отношения и связи, которые, по крайней мере, в настоящее время, не могут быть поняты в своей общей форме ни на основе формальной логики, ни, в еще меньшей степени, посредством точного естествознания; отношения, которые все снова и снова направляют нас к метафизике, т. е. к выходу за пределы непосредственно познаваемого,

несмотря на то что мы располагаем свидетельством ее гибели со столь авторитетной подписью, как Кант (1724–1804)» [10].

Приведем цитаты из работ Р. Фейнмана (1918–1988), справедливо полагавшего, что научное мировоззрение — это «научная честность, принцип научного мышления, соответствующий полнейшей честности, честности, доведенной до крайности <...> Сообщайте не только то, что подтверждает вашу правоту. Приведите все другие причины, которыми можно объяснить ваши результаты, все ваши сомнения, устраненные в ходе других экспериментов, и описания этих экспериментов, чтобы другие могли убедиться, что они действительно устранены. Если вы подозреваете, что какие-то детали могут поставить под сомнение вашу интерпретацию, — приведите их <...> Законченная теория должна предсказывать и что-то новое, она должна иметь какие-то дополнительные следствия. Короче говоря, моя мысль состоит в том, что надо стараться опубликовать всю информацию, которая поможет другим оценить значение вашей работы, а не одностороннюю информацию, ведущую к выводам в заданном направлении» [11].

Ученый обладает огромным опытом сосуществования с неведением, сомнением и неопределенностью, и по-моему, этот опыт имеет очень важное значение. Когда ученый не знает ответ на задачу, он пребывает в неведении. Когда у него возникает предчувствие того, каким будет результат, он пребывает в неопределенности. Мы считаем чрезвычайно важным то, что мы должны всегда оставлять место для сомнения [12].

Как считает один из известнейших современных математиков и физиков, английский ученый Роджер Пенроуз, в современной научной картине мира существует серьезный пробел, и «...это белое пятно лежит где-то на границе между субмикроскопическим миром, в котором правит квантовая механика, и непосредственно воспринимаемым нами макромиром, подчиняющимся законам классической физики» [13].

Поскольку нанотехнология в частности и познание закономерностей и особенностей наномира в целом являются органичным продолжением развития научного познания, следует признать, что исследователей, работающих в этом направлении, ждут различные сюрпризы не только со стороны матери-природы и путь их отнюдь не будет усыпан розами и марципанами.

1.2. Исторические начала и корни нанотехнологии

Одним из основателей нанотехнологии принято считать Р. Фейнмана, который в своей лекции «Там внизу — полным-полно места», прочитанной на Рождественском обеде Американского физического общества 29 декабря 1959 г., якобы и заложил все фундаментальные камни новой науки — нанотехнологии. Однако это не совсем так, в чем легко убедиться, обратившись к полному тексту этой лекции. Фейнман предложил обратить внимание на малоизученную область физики, связанную с контролем и управлением строением вещества в интервале очень малых размеров. Предложив создавать сверхминиатюрные устройства, которые, тем не менее, должны были бы быть аналогами имеющих макромеханизмов, он предположил, что при этом не только будут достигнуты большие успехи, но и возникнут серьезные проблемы. Например, из-за

зернистой структуры металлов, вследствие чего на микроуровне будет сильно сказываться микронеоднородность материала, а это, возможно, приведет к необходимости изготавливать сверхмалые механизмы из аморфных веществ, как обладающих большей однородностью по структуре. Или проблемы смазки таких механизмов [14].

Это прогноз всего лишь грядущей миниатюризации технических устройств, перспективной выгоды и множества проблем, которые наверняка возникнут при переходе на новый уровень. В то же время, размышляя об атомной архитектуре, Фейнман верно подметил, что, научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, можно получить материалы с совершенно неожиданными свойствами и эффектами. Сам термин «нанотехнология» по общепринятой концепции впервые употребил японский исследователь Танигучи в 1974 г. применительно к прецизионной обработке хрупких материалов, после чего термин получил «права гражданства».

Следует отметить, что распространению концепции нанотехнологии и наномира в некоторой степени способствовала книга Э. Дрекслера «Машины созидания. Грядущая эра нанотехнологии», где наряду с перспективами нанотехнологической революции изложены фантастические идеи о ее возможном негативном влиянии. «Я не боюсь предположить, что в будущем мы сможем располагать атомы по своему желанию <...> Многие проблемы химии и биологии были бы решены, если бы мы могли до предела развить наши способности видеть то, что мы делаем, и работать на атомарном уровне. Я думаю, что такое развитие неизбежно» [15].

Тем не менее возможности нанотехнологического преобразования мира, изложенные Фейнманом и его сторонниками, привлекли интерес со стороны научных кругов и правительственных чиновников администрации У. Клинтона, что завершилось принятием в 2000 г. «Национальной нанотехнологической инициативы». К 2009 г. в соответствии с этой программой на нанотехнологию в США было израсходовано около 6 млрд долл., причем значительная часть этих ассигнований ушла на фундаментальную науку. Такой творческий подход к решению важной государственной проблемы позволил не только значительно расширить и повысить уровень научных исследований, но и привлечь к этой проблеме частный бизнес.

Так, в настоящее время в США, Японии и Южной Корее частные компании инвестируют в наноиндустрию примерно столько же, сколько и государство. В США в финансировании наноразработок принимает участие около 1000 компаний, причем только 10% из них приходится на долю крупных. Быстро растет число зарубежных патентов по нанотехнологии, тогда как в России — их считанные сотни. Характерной особенностью этого процесса является активное участие мелких компаний при университетах и исследовательских центрах, организуемых профессорами, сотрудниками и даже студентами. Примером такой работы является организация нобелевским лауреатом Р. Смолли компании, использующей разработанный им реактор высокого давления для производства одностенных углеродных нанотрубок.

Возвращаясь к историческим корням нанотехнологии и наноматериалов, следует отметить большой вклад Г. Глейтера в концепцию наноматериалов. Им был введен термин «нанокристаллические материалы», а позже он стал



Рис. 1.3. Кубок Ликурга

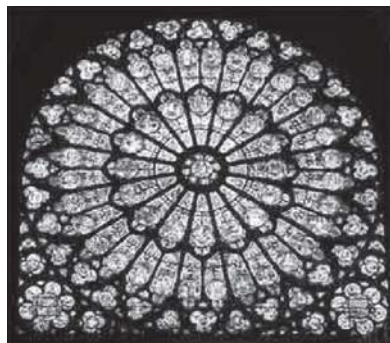


Рис. 1.4. Фрагмент средневекового витража

применять термины «наноструктурные», «нанокompозитные» и т. д. В соответствии с этой концепцией, основная роль отводится поверхностям раздела — границам зерен [16].

Важнейшей компонентой нанотехнологий является химический синтез нанопродуктов. Нобелевский лауреат Р. Хоффман в ответ на вопрос, что такое нанотехнология, заметил, что рад тому, что для химии люди нашли новое название. Теперь у них появился стимул изучать то, что они не желали учить в школе. По справедливости надо сказать, что химики осмысленно занимались нанотехнологиями на протяжении двух с половиной столетий. Правда, единичные образцы даже самой уникальной техники не определяют уровень развития технологии в целом. Многое человечеству было известно и ранее, и те знания, которыми оно обладало, полезны и сейчас, а некоторые технологии до сих пор невозможно воспроизвести, поскольку знания эти утеряны.

Древние карфагеняне и финикийцы умели варить стекла, в состав которых входили определенные наночастицы металлов, что придавало стеклам уникальные оптические свойства — они меняли цвет в зависимости от освещения, как это происходит с кубком Ликурга, изображенным на рис. 1.3. В состав витражных стекол, украшавших средневековые соборы, в качестве компонента также входили наночастицы металлов и оксидов, что определяло их уникальные оптические свойства. На рис. 1.4 показан фрагмент витража собора Нотр Дам. Красивые витражи древних церквей и храмов не только украшали помещение, но и, как выяснили химики из Технологического университета Квинсленда, очищали в нем воздух. Витражами было украшено множество храмов по всей средневековой Европе. Различные цвета стеклу придавали добавки наночастиц золота и других металлов. Благодаря золоту освещаемое и нагреваемое солнечными лучами стекло изменяло состав проходящего воздуха: мельчайшие частицы металла, получая энергию от солнечных лучей, разрушали загрязняющие воздух вещества, например летучие органические соединения, действуя как фотокаталитические очистители воздуха на основе наноструктурного золота.

Более 6 тысяч лет до н. э. на Ближнем Востоке разработали технологию изготовления искусственной бирюзы путем последовательного нанесения



Рис. 1.5. Багдадская батарейка

очень большого числа тонких пленок сложного состава с отжигом в закрытой камере при определенных для каждого этапа условиях. И сейчас эта искусственная бирюза практически бездефектна, и отличить ее от природной можно только с помощью современной аналитики.

В Месопотамии 4 тыс. лет до н. э. умели изготавливать гальванические элементы и с их помощью путем электрохимического наращивания получать наноразмерное золотое покрытие на медных изделиях. Устройство это, получившее название «багдадская батарейка», впервые описал немецкий археолог Вильгельм Кениг в 1938 г. Батарейке около 2000 лет, она состоит из глиняного сосуда с пробкой из битума, которая протыкается железными прутами (рис. 1.5). Внутри банки пруты окружены медным цилиндром (рис. 1.6).

Кениг решил, что такая конструкция может быть характерна для электрической батареи, и опубликовал статью об этом открытии в 1940 г. Уиллард Грей несколько лет спустя воспроизвел работу багдадской батарейки. Он залил аналог банки винным уксусом, являющимся электролитом. Оказалось, что багдадская банка может давать напряжение до двух вольт. Объяснение, как она используется, дал немецкий египтолог Арне Эггебрехт. В его коллекции имелась небольшая статуэтка египетского бога Осириса, покрытая тончайшим слоем золота. Ее возраст — примерно 2400 лет. Сделав копию фигурки, Эггебрехт

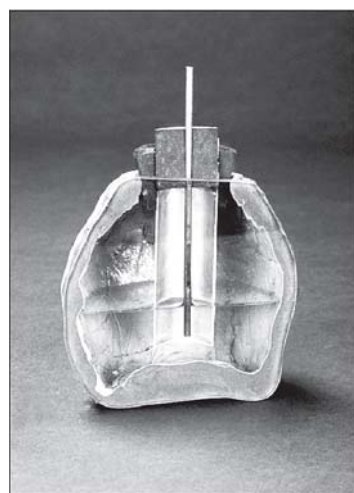


Рис. 1.6. Батарейка в разрезе.
Источник: <http://technorama.ru/>



Рис. 1.7. Компьютер Марк-1

погрузил ее в ванну с солевым раствором золота, затем соединил 10 глиняных кувшинов, аналогичных «багдадской батарее», и подключил этот источник питания к ванне. Через несколько часов на статуэтке осел ровный слой золота — нанотехнология в самом современном виде!

В 1000 г. н.э. индейцы майя в совершенстве владели техникой литографии: они наносили на раковины тонкие рисунки из смолы или асфальта и травили их соком кактуса, получая рельефное изображение, используемое ими для своих специфических нужд.

Более близкий каждому из нас пример — это развитие электроники в целом и вычислительной техники в частности. В 1937 г. гарвардский математик Говард Айкен предложил проект создания большой счетной машины на электромеханических реле. Спонсировал работу президент компании IBM Томас Уотсон, который вложил в нее 500 тыс. долл. Проектирование MARK-1 началось в 1939 г., создавало этот компьютер нью-йоркское предприятие IBM. Компьютер содержал около 750 тыс. деталей, 3304 реле и более 800 км проводов. При огромных размерах и массе машина работала лишь в силу десяти арифмометров, поэтому по большому счету ее нельзя считать первой ЭВМ, но как первую ласточку рассматривать можно. Весны она, конечно, не сделала, и в 1944 г. готовая машина была официально передана Гарвардскому университету. Фотография этого «монстра» приведена на рис. 1.7.

В 1942 г. американский физик Джон Моучли разработал, а затем и представил собственный проект вычислительной машины. В работе над проектом ЭВМ ENIAC (Electronic Numerical Integrator And Computer — электронный числовой интегратор и калькулятор, ЭНИАК) под руководством Джона Моучли и Джона Эккерта участвовало 200 человек. Весной 1943 г. ЭВМ была построена, а в феврале 1946 г. — рассекречена. ЭНИАК, содержащий 17468 электронных ламп шести различных типов, 7200 кристаллических диодов,

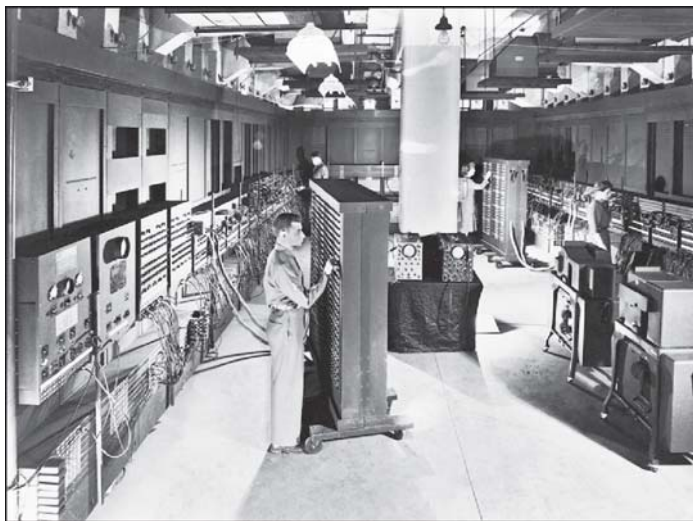


Рис. 1.8. Компьютер ЭНИАК

70 000 резисторов, 10 000 конденсаторов и 4 100 магнитных элементов, занимавший площадь в 300 м² и потреблявший мощность 174 кВт (рис. 1.8), в 1000 раз превосходил по быстродействию релейные вычислительные машины. Этот компьютер проработал до 1955 г. (подвергаясь периодической модернизации), выполнял баллистические расчеты и использовался в метеорологических исследованиях.

На ЭНИАКе были сделаны предварительные расчеты для первой термоядерной бомбы «Майк», испытанной американцами 1 ноября 1952 г. в Тихом океане. Расчеты по этому устройству вообще не могли быть проведены без компьютера — настолько громоздки они были. Худшим из всех недостатков компьютера была ужасающая ненадежность, так как за день работы успевало выйти из строя около десятка вакуумных ламп.

В 1945 г. к работе был привлечен американский математик, бывший австрийский подданный Джон фон Нейман (1903–1957), который подготовил доклад об этой машине. В этом докладе фон Нейман сформулировал общие принципы функционирования универсальных вычислительных устройств, т. е. компьютеров. С этих пор архитектура подобных компьютеров (подавляющее большинство современных компьютеров) называется неймановской.

Читатели его «Предварительного доклада» были склонны полагать, что все содержащиеся в нем идеи, в частности принципиально важное решение хранить программы в памяти компьютера, исходили от самого фон Неймана. Мало кто знал, что Моучли и Эккерт говорили о программах, записанных в памяти, по крайней мере, за полгода до появления фон Неймана в их рабочей группе; большинству неизвестно было и то, что английский математик Алан Тьюринг (1912–1954), описывая свою гипотетическую универсальную машину, еще в 1936 г. наделил ее внутренней памятью. В действительности, фон Нейман читал классическую работу Тьюринга незадолго до войны. С тех пор

фон Нейман многими считается отцом ЭНИАКа и вообще вычислительной техники и кибернетики, а совершенно напрасно [17].

Ламповая электроника не могла обеспечить надежность работы подобных устройств, а переход на транзисторную элементную базу вопрос в принципе

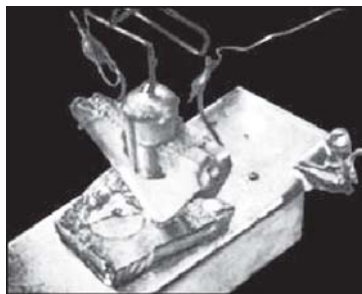


Рис. 1.9. Первый транзистор

не решал, хотя был, естественно, революционным шагом, поскольку кардинально менял рабочую среду прибора с вакуума на кристаллическое твердое тело. Американские физики Уолтер Браттейн (1902–1987), Джон Бардин (1908–1991) и Уильям Шокли (1910–1989) в декабре 1947 г. создали первый работающий образец нового устройства, названного ими транзистором, за что получили в 1956 г. Нобелевскую премию по физике. Выглядел первый образец не очень привлекательно (рис. 1.9), зато заработал с первого включения. В 1950 г. Дж. Бардин и У. Браттейн получили патент на точечно-контактный транзистор,

а У. Шокли в 1951 г. — на плоскостной прибор.

Аналогичные исследования велись в отраслевых и академических институтах и нашей страны. Авторами первого точечного отечественного транзистора были А. В. Красилов, бывший в то время научным руководителем ряда научно-исследовательских работ в НИИ-160 (ныне — НИИ «Исток»), и его дипломница С. Г. Мадоян — студентка Московского химико-технологического института им. Менделеева, выполнявшая дипломную работу по теме «Точечный транзистор». Лабораторный образец работал не больше часа, а затем требовал новой настройки. Это было в феврале 1949 г. Лабораторные образцы германиевых транзисторов были разработаны также в ФИАН Б. М. Вулом (1903–1985), А. В. Ржановым (1920–2001), В. С. Вавиловым и др., в ЛФТИ — В. М. Тучкевичем (1904–1997), Д. Н. Наследовым (1903–1975) и др., в ИРЭ АН СССР — С. Г. Калашниковым [18]. Электроника, основанная на использовании дискретных элементов, даже объединенных в группы (модули), стремительно двигалась в тупик.

Прогресс был возможен только на пути развития принципиально новой элементной базы, на основе интегральных схем. Приоритет в изобретении интегральных схем, ставших элементной базой ЭВМ третьего поколения, принадлежит американским ученым Д. Килби и Р. Нойсу, сделавшим это открытие независимо друг от друга. Первая интегральная микросхема, созданная Килби, представлена на рис. 1.10. Все мезаструктуры на этой схеме вытравливались вручную с помощью маскирования парафином. Но это была именно та первая ласточка, которая весну все же сделала. Совершенно неверно думать, что СССР на этом этапе в чем-то отставал от западных конкурентов.

На рис. 1.11 представлена интегральная схема, спроектированная и изготовленная О. Шевченко и И. Казариным в стенах ЛЭТИ, в июле 1962 г. Выглядит несколько более аккуратно, чем творение Килби и Нойса. В 50-е гг. прошлого века СССР был бесспорным мировым лидером в области информатики, а ЭВМ БЭСМ-6 еще долгие годы оставалась лучшей ЭВМ мира. В 60-е

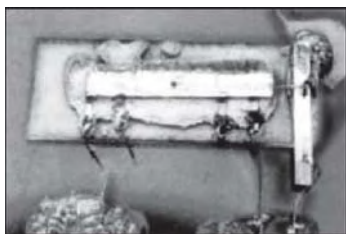


Рис. 1.10. Первая интегральная микросхема Килби

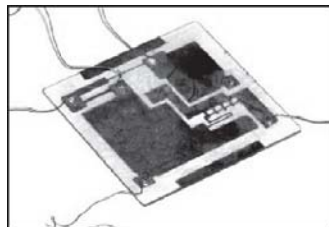


Рис. 1.11. Интегральная микросхема О. Шевченко и И. Казарина, ЛЭТИ

годы под руководством академика В. М. Глушкова (1923–1982) был создан проект «Единая система» — прообраз нынешнего Интернета, но идеология взяла верх и проект в жизнь не воплотился, что совершенно неудивительно. В те времена даже любая пишущая машинка, вне зависимости от принадлежности и формы собственности, состояла на учете в «компетентных» органах, включая обязательное снятие образца шрифта.

Массовый выпуск интегральных схем начался в 1962 г., а в 1964 г. от дискретных элементов быстро перешли к интегральным. В результате ЭНИАК размерами 9×15 метров в 1971 г. мог бы быть собран на пластине в $1,5 \text{ см}^2$. Началось перевоплощение электроники в микроэлектронику.

Современный уровень электроники, теперь уже нанoeлектроники, характеризуется достижением корпорации Intel, которая изготовила первый в мире чип статической оперативной памяти (SRAM) с 1 млрд транзисторов и расстоянием между элементами схемы 45 нм. Серийно производить чипы по новой технологии, используя кремниевые пластины диаметром 300 мм, такие как показано на рис. 1.12, Intel начала во второй половине 2009 г. Сейчас технологи этой корпорации работают над переходом к серийному производству кремниевых пластин диаметром 450 мм.

К началу XXI в. информационные технологии полностью преобразили если не весь мир, то, по крайней мере, промышленно развитые страны. Появление Интернета покончило с информационной монополией государства, правящих партий и финансовых воротил. Интернет и более локальные сети сделали в принципе доступной для любого гражданина (естественно, имеющего деньги на компьютер, оплату сетевых услуг и достаточно образованного, чтобы всем этим пользоваться) любую информацию, представляющую для него интерес. Правда, как в одном из рассказов

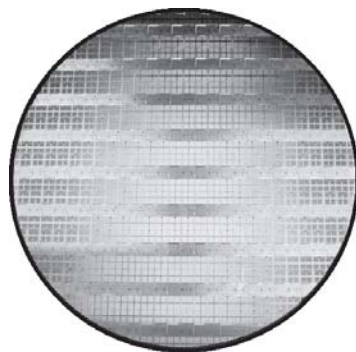


Рис. 1.12. 300-миллиметровая кремниевая пластина. Источник: <http://www.intel.ru/content/www/ru/ru/homepage.html>

Станислава Лема цикла «Кибериада», словно чертик из коробочки появился гигантский океан бессмысленной информации, в котором выловить нужную, а тем более правдивую, чрезвычайно сложно, а отличить правду от лжи весьма и весьма затруднительно. Это превращает глобальные информационные сети в некоторую разновидность информационной помойки.

Если бы темпы микроминиатюризации сохранились до 2014 г., то, исходя из линейной экстраполяции, транзистор уменьшился бы до размеров вируса, его рабочая частота сравнялась бы с частотой колебаний атомов в решетке кристалла, число транзисторов в одной интегральной схеме достигло бы триллиона, а рекордные размеры литографического рисунка — величины в 10 раз меньше размеров атома, что, естественно, невозможно и показывает опасность применения линейных методов к прогнозированию любых достаточно длительно развивающихся процессов.

Тем не менее в 2003 г. пять крупнейших фирм США объявили в очередной раз (первый раз они сподобились на столь смелое заявление еще в 1997 г.) технологическим стандартом размер 0,1 мкм (100 нм) и добились совпадения желаний и возможностей. Однако в лабораторных образцах и мелкой серии этот рубеж был преодолен давным-давно, причем и на просторах нашей Родины, что дает определенное право и нам говорить о грядущем практическом переходе от микротехнологии к нанотехнологии.

Теоретически считается, что нанотехнология позволит создавать практически любые изделия: от вычислительных машин сверхвысокой производительности до искусственных органов человека, причем чем дальше автор от практической деятельности в области нанотехнологии (а таких пока подавляющее большинство), тем смелее и масштабнее генерируемые им прогнозы. Особенно это касается вторжения в область биологии, биофизики и биотехнологии. Современная биотехнология рассматривается как первый этап становления и развития нанотехнологии, хотя на самом деле ей пока доступен лишь осмысленный синтез известных биологически активных веществ и их весьма ограниченные вариации.

Этот синтез ведется из сравнительно крупных молекулярных блоков, а основным инструментом нанотехнологии в биологии, по смелым прогнозам, должен стать молекулярный сборщик, способный встраивать в молекулярную структуру отдельные атомы по заданной программе. Сборщик первого поколения будет создан из белка по аналогии со структурой рибосомы живой клетки. Итогом работы должен стать сборщик второго поколения — небелковый молекулярный робот, способный манипулировать атомами любых элементов (рис. 1.13). Предполагается запускать таких роботов в организм человека через кровеносную систему для чистки и «ремонта» этого самого организма. А уж чего эти роботы там начистят — сказать сейчас трудно.



Рис. 1.13. Нанолaborатория в крови человека. Пока проект

Предпосылки к этому на самом деле имеются, однако исключительно в мире живой

природы. Молекула хлорофилла при фотосинтезе получает сигнал в виде кванта света, после чего переходит в возбужденное состояние и практически без потерь передает этот сигнал, запуская цепь последовательных химических превращений. Причем структуры, ответственные за фотосинтез в клетках, имеют размеры порядка 10 нм, на 1 мм² помещается более 1 млрд таких элементов.

С точки зрения нанохимии и химической технологии в ретроспективе, успехи советских ученых в области исследования и освоения наноразмерного состояния совершенно неоспоримы, хотя с невероятным упорством замалчиваются их западными коллегами. Совершенно бесспорен приоритет работ школы академика П. А. Ребиндера (1908–1972) по диспергации материалов и приведению их в мелкодисперсное состояние. Надо сказать, что Петр Александрович Ребиндер был уникальным явлением в советской науке. Потомок древнего графского и баронского рода Ребиндеров, герб которых приведен на рис. 1.14, единственный в своем роду ученый (остальные его представители были в основном военными и государственными деятелями), автор более 500 научных работ, по существу и должен быть признан отцом-основателем отечественной нанотехнологии. 30 ноября 1946 г. П. А. Ребиндер был избран академиком АН СССР по Отделению химических наук (физическая и коллоидная химия). В 1958 г. он создал и возглавил Научный совет АН СССР по проблемам коллоидной химии и физико-химической механики. В 1959 г. организовал в Институте физической химии АН СССР отдел полимеров. В 1967 г. избран председателем Национального комитета СССР при Международном комитете по поверхностно-активным веществам. С 1968 г. он является главным редактором «Коллоидного журнала». Не будет преувеличением сказать, что именно его работы во многом заложили фундамент современной нанохимии.

Исследования в области нанотехнологии проводились в СССР в 1950-х гг. на закрытых предприятиях, работавших на оборонную промышленность. Называлось это тогда исследованием ультрадисперсного состояния вещества и включало коллоидную химию, исследование процессов кристаллизации, металлургические исследования и многое другое.

Интересные факты относительно исторических корней нанотехнологии приводятся в обзоре В. Ю. Киреева [19], который ведет родословную нанотехнологии от английского физика Майкла Фарадея (1791–1867), получившего в 1857 г. устойчивые коллоидные растворы золота с красным оттенком. В 1903 г. австрийский физикохимик Р. Зигмонди (1865–1929) и немецкий физик Г. Ф. Зидентопф (1872–1940) изобрели щелевой оптический ультрамикроскоп, имеющий разрешение до 5 нм за счет реализации методики косвенного наблюдения в отраженном свете, что позволяло наблюдать более мелкие объекты, чем в обычном микроскопе. В ультрамикроскоп наблюдаются не сами частицы, а большие по размерам пятна дифракции света на них. Размеры



Рис. 1.14. Герб рода Ребиндеров

и форму частиц в ультрамикроскопе установить нельзя, однако можно определить их концентрацию и вычислить средний размер. Применяя такие методики, Р. Зигмонди удалось установить, что в коллоидных растворах золота желтого цвета частицы имеют размеры 20 нм, красного — 40 нм, синего — 100 нм.

В 1904 г. профессор Санкт-Петербургского горного института П. П. Веймарн (1879–1935) постулировал, что между мирами молекул и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих ей новых физико-химических свойств. Это ультрадисперсное, или коллоидное, состояние (степень дисперсности порядка 10^5 – 10^7 см⁻¹), в котором пленки имеют толщину (а волокна и частицы — размер в поперечнике) в диапазоне 1,0–100 нм. Веймарн выдвинул следующее предположение: «Коллоидное состояние не является обусловленным какими-либо особенностями состава вещества; наоборот, было доказано, что о коллоидах можно говорить как о твердых, жидких, газообразных, растворимых и нерастворимых веществах. При определенных условиях каждое вещество может быть в коллоидном состоянии». Веймарн также считал необходимым вообще отказаться от термина «коллоид» и заменить его на понятие «дисперсоид», а коллоидную химию переименовать в дисперсоидологию — «науку о свойствах поверхностей и процессах, на них совершающихся».

Мы считаем, что к коллоидам следует относить не отдельный класс веществ, а особое состояние любого вещества, характеризующееся, прежде всего, определенными размерами частиц. А наноструктурирование есть перевод вещества в коллоидное (ультрадисперсное, наноразмерное) состояние, т. е. создание в системе физических или химических фаз нанометровых размеров, которые можно рассматривать как наночастицы, отделенные от остальной структуры поверхностями раздела. Наноразмерное состояние вещества есть качественно особая форма его существования с присущими только ей физико-химическими свойствами.

С физической точки зрения наномир открыл наш соотечественник Г. А. Гамов (1904–1968) в 1928 г., когда получил решение уравнения Шрёдингера, описывающее туннельный эффект, что объяснило многие экспериментальные факты и послужило одним из фундаментов атомной науки и техники, хотя реализовано было в туннельных диодах через 30 лет. Затем Ю. С. Тиходеев из ОАО «НПП «Пульсар» рассчитал параметры приборов на основе многослойных туннельных структур, которые через 20 лет и удалось реализовать [20].

К сожалению, положение России на рынке нанотехнологий существенно, если не катастрофически, пошатнулось. До 1985 г. во многих областях развивающейся нанотехнологии мы имели бесспорное лидерство. Достаточно посмотреть, к примеру, сборники «Рост кристаллов», регулярно издававшиеся до 1991 г. под патронажем Института кристаллографии АН СССР — в них за немалую честь почитали опубликоваться ведущие исследователи «свободного мира», причем делали это на русском, очень правильном и хорошем литературном языке. Теперь положение серьезно ухудшилось. По результатам анализа, проведенного зарубежными специалистами, прирост публикаций в мире по нанотехнологии только с 1989 по 1998 г. составил 27%, но на долю России приходится 4,6% общего числа публикаций (США — 23,7%, Китай и Фран-

ция — по 6,3%). Еще хуже ситуация с патентами и авторскими свидетельствами. На долю России их приходится только 1,1% от общего числа (США — 42%, Германия — 15,3%, Япония — 12,6%, Франция — 9,1%). В 2000 г. работы по нанотехнологии правительством США были отнесены к работам, характеризующимся высшим национальным приоритетом, и при президенте США создан специальный комитет, координирующий работы по нанотехнологии в 12 крупнейших отраслях промышленности США и вооруженных силах. Только в фирме Intel в 2001 г. на разработки в области нанотехнологии было уже затрачено более 1 млрд долл.

В 2003 г. Президентом РФ было дано поручение подготовить предложения по развитию нанотехнологии в Российской Федерации. Разработка этих предложений завершилась только в 2007 г. в виде «Стратегии развития наноиндустрии». Для ее реализации была создана госкорпорация «Роснанотех» с начальным капиталом в 134 млрд руб. Однако если американские программы финансируют как прикладные, так и фундаментальные исследования наносистем, то «Роснанотех» имеет право финансирования только крупных промышленных проектов по созданию конкретных нанопродуктов и наноматериалов с условием возврата выделенных средств. На таких принципах создать реальную наноиндустрию практически невозможно [20].

Одним из важнейших условий быстрого и успешного развития нанотехнологии является разработка учебных курсов и программ, которые позволят профессионально подготовить новое поколение исследователей, инженеров и рабочих, способных работать в этой новой, сложной и мультидисциплинарной области науки и техники. Основные идеи и концепции структуры вещества в нанометровом масштабе должны быть включены в учебные программы всех уровней обучения, включая дошкольное образование, подобно тому как в 40–50 гг. прошлого века система образования вобрала в себя идеи микроскопического строения вещества.

О проблемах нанотехнологии должны быть информированы также общественные круги и организации, непосредственно не связанные с наукой, поскольку от них в значительной степени зависят возможности финансирования новых программ. Важную роль в этом направлении призваны играть средства массовой информации: радио, газеты, журналы, телевидение, Интернет. Такой подход особенно характерен для США, где проблемы нанотехнологии находят свое отражение в научно-фантастических фильмах, телевизионных сериалах. Это подготавливает обычного обывателя к наступлению эры нанотехнологии и особенно важно для воспитания интеллектуально развитой молодежи.

В США ключевую роль в финансировании программ образования и профессиональной подготовки в областях, связанных с нанотехнологией, играет Национальный научный фонд совместно с Министерством обороны, Национальным институтом стандартов и технологии, Национальными институтами здоровья и другими, менее значительными федеральными ведомствами. Образовательные программы и курсы по нанонауке и нанотехнологии уже давно включены в учебные планы университетов США. Система обучения в Корнельском университете включает подготовку в области нанонауки учителей для школьного и дошкольного образования, вводный курс нанотехнологии для новичков и лабораторный практикум для преподавателей



Рис. 1.15. Передвижной учебный класс в Москве

высшей школы и сотрудничество с передвижной выставкой по нанотехнологии в Научном центре г. Итака.

Надо отметить некоторые подвижки в этом вопросе и у нас. В Ульяновском государственном университете разработана концепция преподавания современных знаний по нанотехнологической тематике в учреждениях основного и среднего общего образования. Основная идея — естественное разделение знаний на элементы преимущественно физического, химического и биологического содержания. Такие предметные модули рассматривают нанотехнологии с позиции школьных курсов естественных наук и имеют единую дидактическую основу. Разработаны программы учебных модулей «Введение в нанотехнологии» по физике, химии, биологии для 10–11 классов. Разработана программа курсов повышения квалификации учителей по учебным модулям «Введение в нанотехнологии», структура которой сформирована из инвариантных и вариативных блоков. Ядро программы составили вопросы, связанные с объектами нанотехнологии, материалами на их основе, методами исследования. Разработанные материалы уже внедряются в учебные программы ряда школ Ульяновска.

Передвижной учебный класс, созданный по инициативе Дворца творчества детей и молодежи «Интеллект», запущен в работу весной 2009 г. «Нанотрак» (рис. 1.15) ежедневно курсирует по Москве и проводит уроки для школьников. В автомобильном прицепе площадью 40 м² оборудован учебный класс с демонстрационным столом и сложными электронными приборами.

Положительным фактом также является включение в номенклатуру специальностей по подготовке научных кадров специальности «Нанотехнологии».

Будем надеяться, что это те ласточки, которые весну сделают.

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что будущее в развитии нанотехнологии принадлежит крупным научно-образовательным центрам, снабженным современным научным оборудованием и современными средствами обучения, подготовки и переподготовки высокопрофессиональных специалистов в области нанотехнологии и наноматериалов с учетом междисциплинарного характера этих проблем.

1.3. Переход от микротехнологии к нанотехнологии. Наномир

Многие исследователи полагают, что все, что ждет нас в наномире, связано лишь с уменьшением объектов и сопутствующими этому размерными эффектами. Это далеко не так. Илья Романович Пригожин, наш бывший соотечественник, проживавший в Бельгии и ныне уже покойный, в своей нобелевской лекции отметил, что классическая физика макроструктур занимается описанием необратимых процессов на макроуровне, прибегая к операциям усреднения. Необратимость он рассматривал как свойство самой природы, а не как свойство, которым ее надо наделить. «Когда же речь заходит о необратимости и вероятности, мы традиционно подразумеваем, что эти понятия были введены в природу нами. Однако даже такое привнесение стало невозможным после появления квантовой механики. Все, что мы знаем, например, о радиоактивности, сводится к понятию среднего периода полураспада. Никто не может предугадать, сколько атомов распадается за какой-либо заданный временной интервал. Мы можем лишь приблизительно подсчитать. Поэтому можно смело сказать, что квантовая механика обозначила гибель детерминизма» [21].

Микроструктура вещества макроподходом не учитывается, неоднородности и индивидуальности локальных микроболастей усредняются. На атомно-молекулярном уровне превалирует описание обратимых процессов или описание больших ансамблей частиц, что позволяет применять стохастическое описание.

В концепции размерной шкалы по Пригожину (рис. 1.16) между этими двумя мирами стоит большой вопросительный знак, относящийся именно к нанообласти. К объектам наномира неприменимы подходы классической физики, использующие интегральные и усредненные характеристики объектов

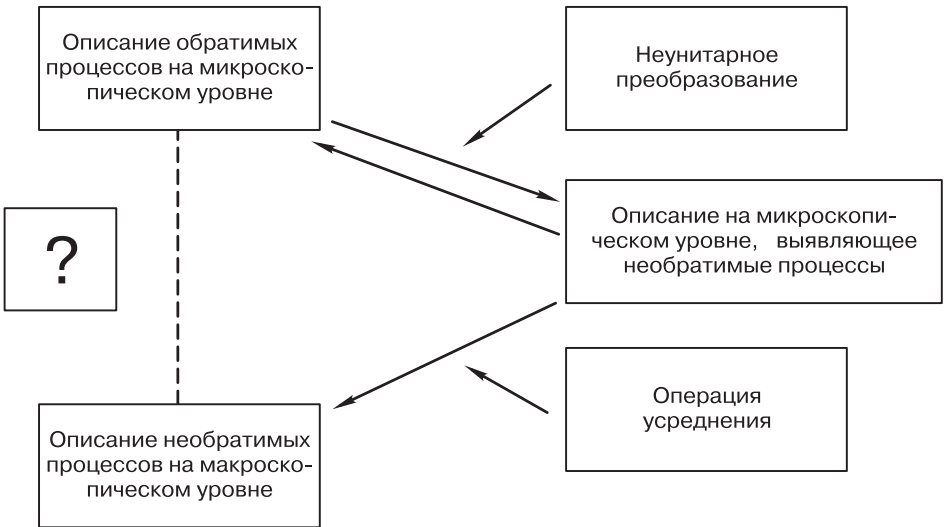


Рис. 1.16. Концепция размерной шкалы по Пригожину

и не интересующиеся характеристиками локальных микро- и нанообластей. «При описании системы на микроскопическом уровне величины, хорошо определяемые с точки зрения механики, не могут быть наблюдаемыми, если система удовлетворяет второму закону термодинамики. Например, траектория системы не может быть наблюдаемой <...> Следовательно, динамика и термодинамика ограничивают область применения друг друга».

Также неприменимы и подходы физики микромира, в котором все процессы стохастичны и все объекты (атомы и молекулы одного сорта) абсолютно одинаковы и статистически неразличимы, что и позволяет использовать статистические методы.

Вопрос о наносостоянии надо рассматривать намного шире. Наше утверждение о том, что наносостояние есть особое состояние вещества, вероятно, справедливо. Как рассматривать изолированную наночастицу из небольшого числа атомов? По отношению к ней теряют применимость понятие жидкость и твердое тело (жидкая или твердая частица из пяти, десяти или пятидесяти атомов — газ или плазма?). Более того, само пространство наномира является многомерным, и геометрия есть сущность мероопределения наносостояния, а не его картина. Вполне возможно, что при изучении наномира нам придется отказаться от столь удобной в представлении об окружающем мире евклидовой трехмерной геометрии. Многие процессы нанотехнологии, характеристики нанобъектов могут быть объяснены, если предположить, что они происходят в пространстве с размерностью более 3, например в четырехмерном.

Наносостояние — это новое состояние вещества, которое всегда было и рядом с нами, и внутри нас самих, но которое мы только сейчас открыли и осознали и начали изучать осмысленно и в полной мере.

Исходя из идей Пригожина, можно рассматривать наносостояние как особое состояние вещества, которое по мере укрупнения своей структуры, выхода из нанообласти, переходит в жидкую фазу и подходит к точке бифуркации (см. разд. 4.2), затем может перейти в твердую или газообразную фазу до следующей точки бифуркации, после которой возможен переход в плазму. Но вполне возможна и дальнейшая эволюция наносостояния, как состояния с размерностью 8, без перехода в евклидово пространство, до точки бифуркации, к которой ведет прямая пунктирная линия на рис. 1.16. Это вопрос специальной математики и философии, открывающих нам путь, на этом пути будет много удивительного и не укладывающегося в привычные рамки.

Ускорение научно-технического прогресса, связанное с началом реально го освоения наномира привело к целой серии локальных научно-технических революций. К ним относится начавшаяся в 80-х гг. XX в. революция в области информационных и коммуникационных технологий, последовавшая за ней биотехнологическая революция и явный прогресс развития когнитивной науки (науки о мышлении). Переход от микротехнологий к нанотехнологиям возродил междисциплинарный подход к естественным наукам, которые в наномире вновь начали рассматриваться как некое единое целое, особенно важным является взаимовлияние информационных технологий, биотехнологий, нанотехнологий и когнитивной науки. Данное явление получило название NBIC-конвергенции (по первым буквам областей: N — нано; B — био;

I — инфо; С — когно). Термин введен в 2002 г. Михаилом Роко и Уильямом Бейнбриджем [22, 23].

Из четырех описываемых областей наиболее развита информационно-коммуникационная технология, на данный момент чаще всего поставляющая инструменты для развития других. В частности, это возможность компьютерного моделирования различных процессов. Биотехнология в будущем также может дать инструментарий и теоретическую основу для нанотехнологий и когнитивной науки, и даже для развития компьютерных технологий. АТФ-синтаза (комплекс ферментов, присутствующий в живых клетках) по принципам своего устройства и функциям представляет собой миниатюрный электромотор. Разрабатываемые же в настоящее время гибридные системы (микроробот со жгутиком бактерии в качестве двигателя) не отличаются принципиально от естественных (вирус) или искусственных систем. Подобное сходство строения и функций природных биологических и искусственных нанообъектов приводит к особенно явной конвергенции нанотехнологий и биотехнологий.

Исследователи Национального института промышленности и технологий Японии заставили бактерии вращать микроскопический ротор, изготовленный из диоксида кремния в виде шестеренки диаметром 20 мкм (рис. 1.17), помещенной в специфическую жидкую полость. В качестве живого мотора использовали бактерию *Mycoplasmа mobile*, которая может передвигаться в жидкости. Энергию бактерии получают благодаря молекулам АТФ. В результате удалось достичь скорости вращения шестеренки порядка 1,5–2,6 оборотов в минуту.

Биологические системы дали ряд инструментов для строительства наноструктур. Например, созданы особые последовательности ДНК, которые заставляют синтезированную молекулу ДНК сворачиваться в двухмерные и трехмерные структуры любой конфигурации, что может быть использовано в качестве структурной основы для строительства нанообъектов. В перспективе возможен синтез белков, выполняющих заданные функции по манипуляции веществом на наноуровне. Реализованы и обратные возможности — модификация формы белковой молекулы с помощью механического воздействия (фиксация «наноскобой»). При рассмотрении биологических структур на молекулярном уровне становится очевидной их химическая природа, и можно сказать, что на микроуровне различие между живым и неживым неочевидно. Следовательно, нанотехнология является ключом для конвергенции неживой материи в живую. К сожалению, обратный переход гораздо проще и никаких затруднений не вызывает.

Развитие нанотехнологии, нанохимии и наноэлектроники приводит к необходимости уже не на словах, а промышленно осваивать нанометровый диапазон размеров элементов. В достаточно далеком будущем очень хотелось бы

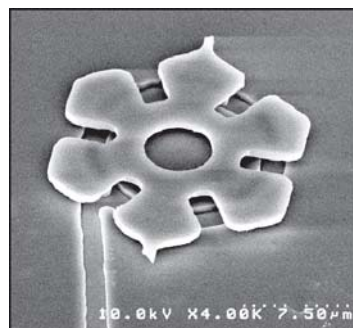


Рис. 1.17. Шестеренка-ротор. Источник: <http://www.nanotechweb.org/articles/news/5/9/1/>

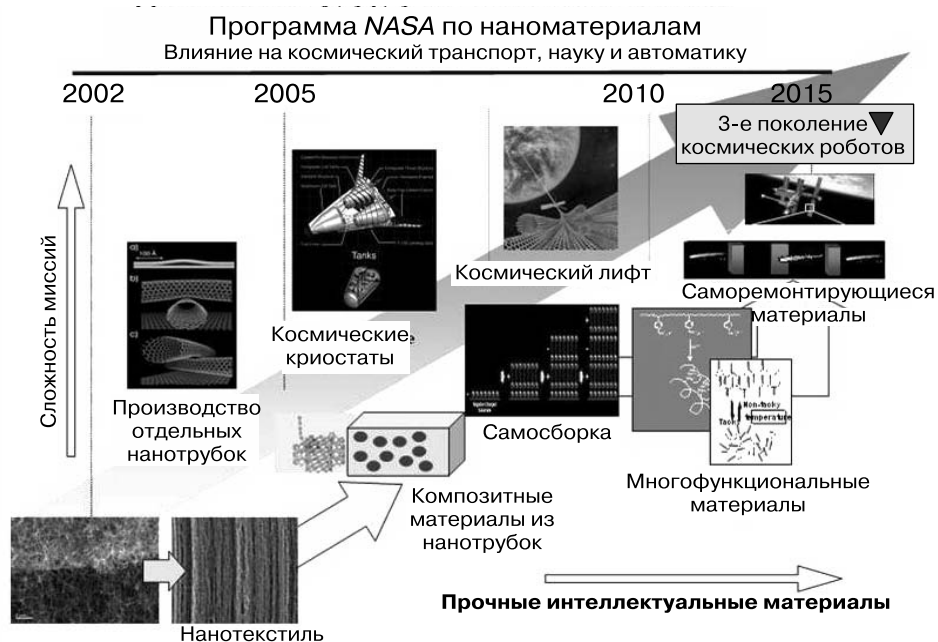


Рис. 1.18. Программа NASA по наноматериалам

разработать практически реализуемые технологии, позволяющие оперировать отдельными атомами или молекулами и осуществить в промышленных масштабах принципы атомной и молекулярной сборки.

Наиболее осмысленный и прагматичный подход к промышленному внедрению демонстрируют США. Здесь уместно привести иллюстрацию подхода к нанотехнологии аэрокосмического ведомства США (NASA): программы работ по наноматериалам (рис. 1.18) и по наноэлектронике (рис. 1.19).

В связи с неизбежным переходом от микротехнологии к нанотехнологии возникает ряд фундаментальных, технологических и технических проблем, требующих своего разрешения. Их неординарность обусловливается исторически сложившейся особенностью нанотехнологии, заключающейся в том, что на одном поле нанонауки оперируют два совершенно разных и мало взаимодействовавших доселе научных направления: химическое, связанное с коллоидной химией и ультрадисперсным состоянием вещества, и физическое, связанное с развитием микроэлектроники и микротехнологии и базирующееся в основном на достижениях субмикронной технологии. Каждое направление имеет свои представления о приоритетах, устоявшуюся терминологию, методики работы, и, естественно, амбиции руководства.

С физической точки зрения, это, во-первых, проблема создания функционирующего элемента с нанометровыми размерами, во-вторых, обеспечение его коммутации с другими аналогичными элементами, и в-третьих, создание групповых методов обработки, позволяющих получать требуемую структуру как минимум сразу на всей поверхности подложки или достаточно большой

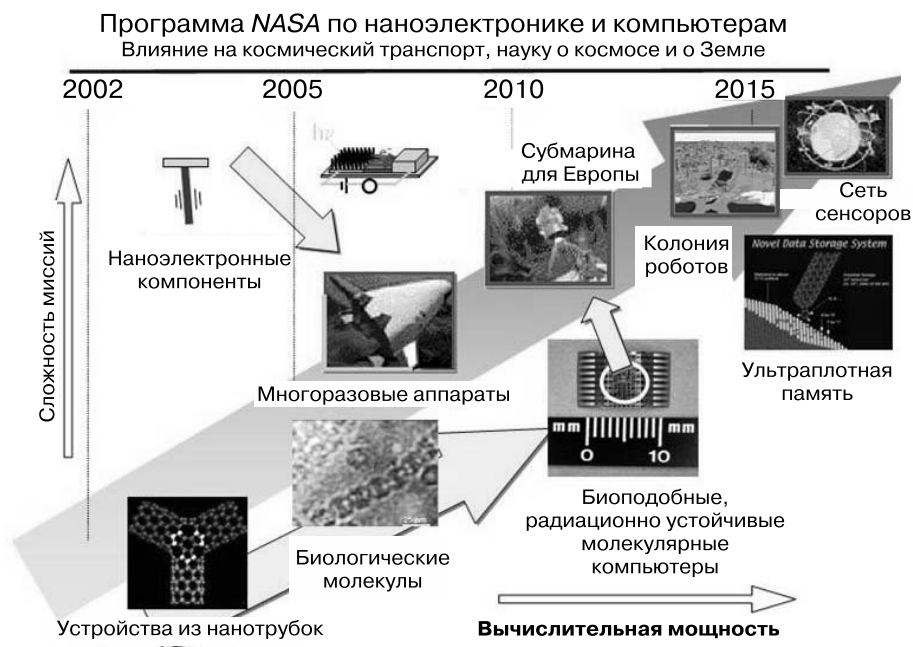


Рис. 1.19. Программа NASA по нанoeлектронике

ее локальной области. На втором плане просматриваются проблемы перехода к многоуровневым схемам, в дальней перспективе к объемным (так называемая 3D-технология), и связанные с этим острейшие проблемы трехмерной коммутации и теплоотвода.

С химической точки зрения — это гигантский комплекс проблем: получение и исследование ультрадисперсных и наночастиц, размерные эффекты в нанохимии, многофазные комплексы в пределах одной наночастицы, нанореакторы и наноконтейнеры и многое другое. Особый интерес представляют «интеллектуальные материалы», реагирующие на внешнее воздействие изменением своих физических характеристик, а следовательно, способные к самодиагностике различных дефектов и их устранению, осуществлению сенсорной и исполнительной функции в процессе работы. По уровню внутрискруктурной организации и сложности такие материалы будут приближаться к белковым структурам. А как хотелось бы, чтобы они их превзошли!

В нанохимии также просматриваются два стратегических направления. Первое связано с изучением химических свойств и реакционной способности наночастиц как функции их размера и качества образующих их химических связей. Второе занимается более практическими вещами — применением нанохимии для получения и модификации отдельных наночастиц, реализацией принципов самоорганизации для построения из этих наночастиц более сложных конструкций микро- и макромира и изучением свойств получаемых микро- и макрообъектов как функции свойств образующих их наночастиц.

Переход к нанометровым размерам и необходимость практического освоения технологий, оперирующих отдельными атомами и молекулами, означает также необходимость пересмотра некоторых воззрений в связи с полученными новыми данными, поскольку накопленный экспериментальный материал достиг объема, провоцирующего переход количества в качество.

С точки зрения технико-экономических показателей, по оценкам американских специалистов, международный рынок нанотехнологий через 10–15 лет достигнет ежегодного уровня порядка 1 трлн долл. при приоритете материаловедческой компоненты. При этом размеры структур, с которыми придется оперировать уже на производстве, а не в журнальных статьях и выступлениях на телеканалах, будут лежать в нанометровом диапазоне. Примерно такой же прогноз дает так называемый закон Мура: к 2013 г. микроэлектронные устройства будут иметь размеры порядка 10 нм, а к 2035 г. порядка атома (несколько сомнительно однако, особенно если прогресс в 2035 г. не остановится). В апреле 1965 г. Гордон Мур — один из основателей, вернее соучредителей, фирмы Intel, а ныне почетный председатель совета директоров этой компании — подметил эмпирическую закономерность, с большой помпой названную законом: число транзисторов в микросхеме данного типа удваивается каждые два года (другая формулировка гласит: увеличение скорости обработки данных в два раза происходит каждые два года) [24]. В таком виде он существовал до 1975 г., когда была принята скорректированная формулировка, согласно которой срок в два года заменяется на 18 месяцев, но суть закономерности от этого не меняется. Мур отметил еще одну закономерность, названную *вторым законом Мура*: стоимость постройки завода по изготовлению чипов (производственная линия) удваивается с каждым поколением чипов, т. е. примерно каждые 36 месяцев [25].

И если достижения микротехнологии привели к колоссальному скачку в области микропроцессорной техники и информационных технологий, существенно изменивших наш образ жизни, то от развития нанотехнологии можно ожидать многого и разного. Некоторые исследователи, с точки зрения формальной логики, уже рассматривают компьютерные вирусы в качестве «жи-

вых» объектов новой, информационной формы жизни, созданной человеком. Поэтому от достижений нанотехнологии в будущем следует ожидать еще гораздо более экзотических феноменов или, по крайней мере, прогнозов.

Предполагается создание наноспутников, выводимых на орбиту и контролирующих все, до чего дотянутся их жадные объективы. Проект такого спутника представлен на рис. 1.20. К счастью, пока проект. Выводить такие спутники на орбиту предполагается с помощью космического лифта — заветной мечты фантаста Артура Кларка. Теперь с помощью союза нанохимии и нанофизики эта мечта может стать реальностью. Создание сверхпрочных и сверхтонких тросов

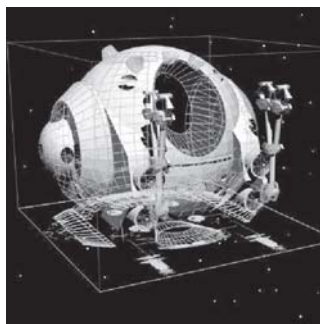


Рис. 1.20. Проект космического наноробота. Источник: <http://old.nanonewsnet.ru/>

из нанотрубок поможет реализовать этот проект примерно в таком виде, как это показано на рис. 1.21.

Создание интегральных наноэлектронных квантовых схем является, по существу, конечной целью новой технологии — наноэлектроники, которую можно определить как совокупность способов и приемов создания функциональных элементов нанометровых размеров на поверхности подложек, в том числе элементов из отдельных молекул и атомов, с возможностью одновременной их визуализации и контроля.

Традиционный метод, включающий создание масок на поверхности полупроводниковой пластины с последующим применением микролитографий все более высокого разрешения, приведет, по всей видимости, к созданию проводящих дорожек с нанометровыми поперечными размерами. Однако создание элементов на основе отдельных молекул и атомов традиционным путем недостижимо [26]. На рис. 1.22 приведена электронная микрофотография одноэлектронного транзистора, изготовленного в Мюнхенском университете методом электронной литографии. В центре конструкции электромеханический маятник, переносящий при его переключении один электрон от истока к стоку (в обычных микроэлектронных транзисторах переключение с 1 на 0 требует порядка 100 000 электронов). На контакты такого транзистора подается регулируемое по частоте переменное напряжение. Роль «перехода» играет один из двух молоточков на конце механического маятника. Контакты с обеих сторон молоточка, выполненные с точностью до 10 нм, служат истоком и стоком. Расстояние между ними — 300 нм. Переменный ток приводит заземленный и изолированный от всех контактов маятник в действие. Молоточек, находящийся между контактами генератора, с ними не соприкасается. Колебаясь, маятник ударяет молоточком в контакт — исток. В результате туннельного эффекта в молоточек поступает один электрон. Удар молоточка в сток пересылает электрон дальше по цепи. За один размах переносится порядка 500 электронов. Подбрав оптимальную частоту генерации и значение напряжения, приложенного к «переходу», удалось создать условия для переноса лишь одного электрона. С прикладной точки зрения, «механический одноэлектронный транзистор» привлекателен для космической электроники, где радиоактивное излучение вносит большие помехи, вызывая спонтанные переходы в полупроводниковых материалах, а также весьма перспективен для применения и в обычной вычислительной технике. Никаких утечек, никаких



Рис. 1.21. Проект космического лифта. Источник: <http://infuture.ru>

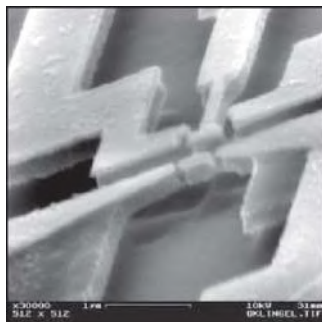


Рис. 1.22. Одноэлектронный транзистор. Источник: <http://infuture.ru>

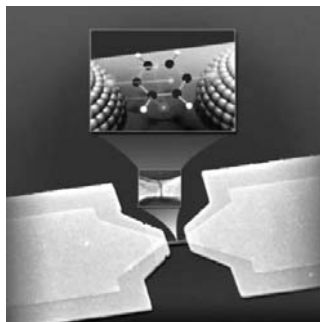


Рис. 1.23. Схема одномолекулярного транзистора.

Источник:

<http://old.nanonewsnet.ru/>

тепловых шумов [27]. Этот прибор изготовлен еще по традиционной субмикронной технологии КНИ (кремний на изоляторе) и с точки зрения нанотехнологии имеет очень солидные размеры. Ученые из Кванчжунского технологического и Ханьянского институтов (Корея) и Йельского университета (США) создали и описали на страницах журнала *Nature* транзистор, который может претендовать на звание самого миниатюрного из возможных: он состоит всего из одной молекулы. Устройство представляет собой подложку из оксида кремния, на ее поверхности напылены тонкие нанометровые слои золота и созданы токопроводящие дорожки. В определенных местах дорожки разделены перемычками из оксида алюминия. В этих перемычках и размещены отдельные молекулы бензолдителиола — вещества, которое выглядит, как прозрачная и застывающая при 22 °С жидкость. Впрочем, говорить о нахождении в жидком или твердом состоянии одной молекулы некорректно. Квантовые свойства отдельных молекул бензолдителиола таковы, что в зависимости от энергии может меняться и способность молекулы проводить электрический ток. Схема устройства приведена на рис. 1.23 [26].

В противоположность этому подходу физики из Швейцарской высшей технической школы Цюриха создали прототип оптического транзистора, состоящий из одной молекулы красителя. Краситель может находиться в двух состояниях: основном и возбужденном, причем во втором случае молекула красителя способна испустить фотон (при этом краситель переходит в основное состояние). Находясь в возбужденном состоянии и испуская фотон, молекула красителя усиливает направленный на него луч. В основном состоянии краситель только поглощает часть излучения. Чтобы управлять исходным состоянием красителя, исследователи воспользовались вторым лучом. Когда второй луч переводит краситель в возбужденное состояние, первый луч усиливается; когда второй луч отсутствует, нет и усиления первого.



Рис. 1.24. Реконструкция принципа работы одномолекулярного оптического транзистора

Второй луч должен точно попадать на молекулу красителя. Хаотические движения молекул красителя в органическом растворителе были исключены посредством охлаждения системы до температуры 1К (–272 °С). Идея иллюстрируется художественной реконструкцией на рис. 1.24.

Нанотехнология — это создание новых оптических устройств, нанообъектов и устройств ближнепольной оптики, нелинейных оптических преобразователей и волноводов, рентгеновских линз, фотонных кристаллов, метаматериалов. Это новые лекарства и красители, вакцины на наноплатформах, биомиметические наноматери-

алы, нанокапсулы, диагностические устройства и методы с применением наноструктур, вещества для уничтожения опасных химических и биологических соединений. Для успешного решения этих задач необходимо развивать новые высокоточные методы анализа химического состава и структуры на основе новой измерительной техники. Использование низких температур открывает новые возможности в получении и изучении реакционной способности конденсированных пленок с включенными частицами металлов и их оксидов разных размеров. Это — путь к новым хеморезистивным наносистемам. Определение зависимостей между числом атомов на поверхности частицы и ее реакционной способностью является одной из наиболее важных проблем нанохимии.

Крайне важно развитие новых кинетических моделей для описания реакционной способности частиц меньше 1 нм. Важнейшим вопросом является детальное изучение процессов стабилизации и самоорганизации атомов и небольших кластеров металлов. Экспериментальные и теоретические исследования должны дать представление о том, как происходит самоорганизация атомов и каковы механизмы этого процесса. Идет ли этот процесс путем последовательного присоединения атома к предшествующей частице или, например, тетрамер образуется при взаимодействии двух димеров и т. д.? При этом важно знать, сохраняются или изменяются, и как именно и почему, в ансамбле частиц физико-химические свойства его индивидуальных составляющих. Установление особенностей самоассоциации и организации из небольших частиц более крупных ансамблей и сформулированные критерии таких процессов откроют новые возможности синтеза материалов с необычными свойствами. Наименее предсказуемые химические явления можно ожидать при взаимодействии наночастиц, состоящих из различных металлов [28].

Огромное значение имеют так называемые проблемы масштабирования. В настоящее время многие наноразмерные частицы с необычными свойствами получают в миллиграммовых количествах. Синтез тех же соединений в больших, даже граммовых количествах приводит к другим, часто трудно воспроизводимым результатам. Как следствие, в нанохимии формируются две тенденции. Одна из них определяется получением и поиском возможных новых объектов, синтезируемых в небольших количествах. Такие объекты являются сенсорными материалами и нанoeлектронными устройствами.

Вторая тенденция — использование нанохимии в процессах получения материалов, применяемых в больших объемах. Это новые промышленные реагенты, например оксиды металлов и катализаторы на основе наночастиц металлов. Это порошки, композиты, керамики, гибридные, консолидированные и другие новые наноматериалы, такие как слоистые магнитные материалы и сверхрешетки, водородосорбирующие наноматериалы и интеркаляционные материалы и твердые электролиты, сорбенты на основе коллоидных систем, углеродные материалы, сенсорные материалы и композиты и т. д. Развитие фундаментальных знаний в области нанохимии позволит глубже понять процессы, которые происходят в различных наноматериалах при их применении в течение длительного времени и в разных температурных режимах. Методы экстраполяции и анализ химической активности сверху (от компактной системы к наночастице) малоперспективны для нанотехнологии. Более перспекти-

вен подход снизу — от индивидуальных атомов и молекул, являющихся нижней границей для синтезируемых наночастиц.

Перспективным направлением является также использование нанотехнологий в производстве конструкционных материалов. Это связано с тем, что свойства нанокристаллических материалов (включая конструкционные стали и сплавы) отличаются от обычных, для которых увеличение прочности приводит к снижению пластичности. Исследования в области нанокompозитов показывают, что уменьшение размеров структурных элементов приводит к созданию новых типов материалов, сочетающих высокие прочность и пластичность. Изготовление наноструктурных керамических, полимерных и композиционных изделий, разработка наноструктурных твердых сплавов для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, создание наноструктурных термо- и коррозионно-стойких покрытий, создание обладающих повышенной прочностью на растяжение волоконных структур на основе нанотрубок уже являются экономически оправданными.

Плотная наноструктурная керамика имеет повышенную пластичность при сравнительно невысоких температурах. Увеличение пластичности при уменьшении размера частиц вызвано сдвиговым перемещением нанокристаллических зерен друг относительно друга при наложении нагрузки. При этом отсутствие нарушения межзеренной связи объясняется эффективным диффузионным переносом атомов в приповерхностном слое частиц. Повышенная пластичность означает возможность сверхпластичного формования керамических и композиционных изделий, что исключает необходимость трудо- и энергозатрат на финишной обработке материалов высокой твердости. Разработка и внедрение в промышленное производство технологии создания нанокompозитных изделий будут способствовать решению проблемы изготовления высококачественных режущих инструментов.

Разработанные в НТЦ «Нанотехнология» покрытия имеют нанослойную структуру и состоят из слоев толщиной порядка 5–10 нм на основе алюминия, титана, хрома, циркония, молибдена и их соединений с азотом, углеродом, кислородом в разных сочетаниях. Сравнительные испытания показали, что обработанный твердосплавный инструмент (рис. 1.25) имеет в 2,5–3 раза большую износостойкость.

Удалось использовать скрытые резервы структуры гетерофазных материалов и получить новый класс композиционных конструкционных матери-

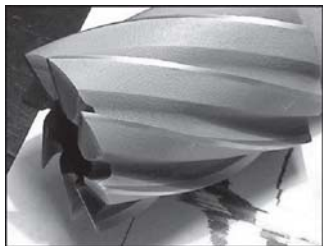


Рис. 1.25. Инструмент с нанокompозитом

алов следующего поколения как альтернативу современной концепции «сборка в субмикронных масштабах из порошков». В основу разработки положено представление о гетерофазном металлическом материале (например, стали или твердом сплаве) как «интеллектуальной» структурной системе, способной к самоорганизации упрочняющих нанофаз как защитной реакции на термомеханическое воздействие среды. Природа прочности гетерофазного металлического материала связана с эволюцией матричной фазы

в условиях статического, квазистатического и усталостного силового воздействия в направлении фрагментации метастабильной матричной фазы и формирования упрочняющих нанофаз. Уже разработаны нанотехнологии твердофазного наноструктурирования металлических материалов и самоорганизации иерархического ряда упрочняющих наноструктур на границах фрагментированных метастабильных фаз гетерогенных материалов, например мартенсита в стали и Со-связки в твердом сплаве. При этом ресурс изделий конструкционного, инструментального, трибо- и теплотехнического назначения, изготовленных по новой методологии для авиации и космоса, машиностроения, строительной, горной, перерабатывающей, пищевой, медицинской и др. отраслей повышается от 200 до 500%.

Требуется исследования и вопрос о влиянии формы наночастиц на их свойства и характеристики, причем не только переход от сферических частиц к стержнеобразным, но и свойства частиц, имеющих одно и то же число атомов, но разную форму. Изучение активности наночастиц в широком интервале температур позволяет получать важную информацию о совместном влиянии на активность температуры и размера.

Создание наноструктур базируется на новейших технологических достижениях в области конструирования на атомном уровне твердотельных поверхностных и многослойных структур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами. Требуемая зонная структура таких материалов обеспечивается выбором веществ, из которых изготавливаются отдельные слои структуры (зонная инженерия), поперечных размеров слоев (размерное квантование), изменением степени связи между слоями (инженерия волновых функций). Наряду с квантово-размерными планарными структурами (двумерный электронный газ в квантовых ямах, сверхрешетки) исследуются одно- и нульмерные квантовые объекты (квантовые нити и точки), интерес к которым связан с надеждами на открытие новых физических явлений и, как следствие, на получение новых возможностей эффективного управления электронными и световыми потоками в таких структурах.

Особые надежды возлагаются на прорыв, который может обеспечить нанотехнология в средствах коммуникации и связи, информационных технологиях и телекоммуникациях. Разработки в области нанотехнологий должны привести к повышению производительности вычислительных систем; увеличению пропускной способности каналов связи; увеличению информационной емкости и качества систем отображения информации; повышению чувствительности сенсорных устройств и расширению спектра измеряемых величин, что важно, в частности, для задач экологии; увеличению использования электронных и оптоэлектронных компонентов в медицинских, биологических, химических, машиностроительных и других технологиях.

Применение нанотехнологических устройств в медицине позволит избирательно доставлять требуемый лечебный ингредиент непосредственно к больному органу. На рис. 1.26 приведена микрофотография двуслойной наночастицы, устроенной таким образом, что она проходит в поры раковой клетки, но не может попасть в здоровую клетку вследствие разного размера

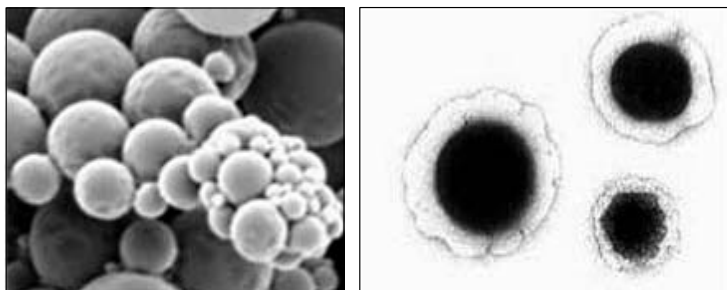


Рис. 1.26. Микрофотография двуслойных наночастиц и их разрез

пор здоровой и раковой клеток. Внутри наночастицы находится токсин, который и убивает раковую клетку после того, как наночастица локализуется в раковой клетке и ее оболочка растворится.

Устройства на основе наноструктур, имея предельно низкий уровень сигналов, принципиально необходимы и для считывания информации в вычислительном процессе. Примером могут служить магнитные считывающие устройства, основанные на эффекте гигантского магнетосопротивления, возникающем в слоистых металлических магнито-упорядоченных средах с толщиной слоев в несколько нанометров.

Лазерные диоды для линий связи есть продукт нанотехнологии, поскольку они представляют собой квантово-размерные наногетероструктуры с характерной толщиной слоев в несколько нанометров. Эффективные фотоприемные устройства также базируются на таких полупроводниковых гетероструктурах. Дальнейшее развитие излучающей и фотоприемной техники с неизбежностью связано с развитием нанотехнологии квантовых приборов. Можно ожидать появления устройств, принципиально нового типа, использующих квантово-механические закономерности.

Переход на наноуровень позволит существенным образом улучшить характеристики СВЧ-транзисторов и создать приборы, основанные на квантово-механических эффектах (например, резонансно-туннельные диоды и приборы на основе сверхрешеток). Полупроводниковые лазеры средней и большой мощности, изготовленные на основе наноструктур, эффективны для использования в проекционных системах различного назначения (в т. ч. для проекционных телевизоров). Наноструктурированные материалы чрезвычайно перспективны при создании эффективных катодов для плазменных панелей любой площади.

Можно прогнозировать создание принципиально новых приборов, основанных на возможности «калибровать» различные объекты (атомные кластеры и молекулы) в нанометровом диапазоне размеров, оталкиваясь от высокой поверхностной чувствительности наноструктурированных материалов. Примером использования нанотехнологии для этих целей может служить создание на основе квантовых полупроводниковых наноструктур лазеров дальнего и среднего ИК-диапазонов, позволяющих контролировать загрязнение атмо-

сферы с высокой чувствительностью и точностью.

Минимальные линейные размеры лазеров, как считается, определяются длиной волны излучения, и если принять ее за 1500 нм и учесть показатель преломления, который в случае полупроводникового материала можно считать равным трем, окажется, что ширина (длина, высота) активного элемента должна превышать 250 нм. Исследователи из Технического университета Эйндховена (Нидерланды) и Университета штата Аризона (США) продемонстрировала самый тонкий в мире полупроводниковый лазер, при создании которого показали, что это ограничение можно обойти, используя в конструкции лазера сочетание полупроводников, диэлектриков и металлов. Ученые создали двойную гетероструктуру на основе фосфида индия InP и арсенида индия-галлия InGaAs толщиной около 80 нм, по ее бокам были расположены слои диэлектрика — нитрида кремния — толщиной 20 нм. Затем на подготовленные таким образом поверхности активного элемента было нанесено серебряное покрытие. Сформированная структура исправно функционировала при температурах около 10 К; теперь необходимо найти способ получить лазерное излучение при комнатной температуре. Изображение полупроводникового слоя этого нанолазера, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведено на рис. 1.27 (масштабный отрезок соответствует 1 мкм).

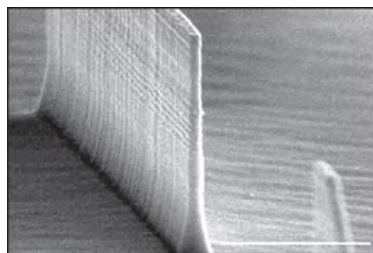


Рис. 1.27. Нанолазер. Источник: <http://popnano.ru/>

На сегодняшний день самым прецизионным и точным инструментом обработки и контроля микросхем является пучок заряженных частиц — электронов или ионов. Законы, по которым подобные пучки взаимодействуют с твердым телом, лежат в основе области нанотехнологии, связанной с получением поверхностных и объемных конфигураций в процессе производства интегральной схемы и методами контроля и метрологии. Переход от макротехнологий к микротехнологиям и нанотехнологиям есть следствие постепенного расширения наших знаний об окружающем мире и использования все более совершенных методов его познания. Всю информацию о наномире мы можем получать только опосредованно — через созданные нами инструменты познания этого мира: микроскопы, спектрометры, анализаторы и прочие достижения научной и технической мысли. Как изменится наша жизнь вследствие дальнейшего прогресса на пути проникновения вглубь материи, сказать трудно.

1.4. Особенности наноразмерного состояния вещества

В системах, которые можно отнести к наноразмерным, количество вещества, сосредоточенное на поверхности и в объеме, становится соизмеримым, что совершенно меняет структуру и свойства твердого тела. Для каждого вида взаимодействий важно знать, как изменяются свойства материала в связи с его

размерами. В настоящее время обычные представления химии, включающие зависимости состав–свойства, структура–функция, дополняются понятиями размера и самоорганизации, что приводит к обнаружению новых фактов и закономерностей. На необходимость введения четвертой компоненты — дисперсности — в классическую диаграмму состав–структура–свойство неоднократно указывал академик И. В. Тананаев (1904–1993) более 30 лет тому назад.

В структурах наномира, состоящих из десятков, сотен или нескольких тысяч атомов, действуют преимущественно законы квантовой физики и химии, биологические системы являются одной из разновидностей наносистем. Предполагается, что нанотехнологии должны обеспечить создание наномасштабной инженерной техники и разработку функциональных наноматериалов, а также систем, допускающих интеграцию биологических и небиологических объектов. Необходимо учитывать, что существующие в микроэлектронике структуры, как правило, планарны и пока что нет иных перспективных материалов (кроме биологических систем), пригодных для создания трехмерных наноструктур молекулярного масштаба. Ключевым понятием при осмыслении тех или иных направлений нанотехнологии является самоорганизация, ибо собирать такого рода структуры вручную методом атомно-молекулярной сборки абсолютно бессмысленно [29].

Наночастицы представляют собой системы, обладающие избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером порядка 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получаются вещества с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Большинство методов синтеза наночастиц приводит к их получению в неравновесном, метастабильном, состоянии. Это обстоятельство, безусловно, осложняет их изучение и использование в нанотехнологии, но в то же время неравновесность системы позволяет осуществлять необычные, непрогнозируемые и невозможные в равновесных условиях химические превращения.

Установление взаимосвязи между размером частицы и ее реакционной способностью является одной из важнейших проблем нанохимии и нанотехнологии. Соизмеримость размеров структурных единиц нанофазного материала с характерным размером для того или иного физического явления (дрейфовая длина, размер домена и т. д.) вызывает разнообразные размерные эффекты, а увеличенная поверхностная энергия наночастиц приводит к метастабильному состоянию материалов, находящихся в ультрадисперсном состоянии. К примеру, для поверхностных структур с нанометровыми размерами напряженности локальных электрических полей приближаются к напряженностям внутриатомных полей (10^8 – 10^9 В/см), вследствие чего начинают проявляться эффекты изменения электронно-зонной структуры. Могут изменяться межатомные расстояния и происходить перестройка кристаллической структуры вплоть до перехода кристаллической структуры в аморфное состояние [30]. Поверхностные атомы подложки образуют силовое поле, которое способствует

образованию на поверхности подвижных групп атомов и кластеров, причем над поверхностью подложки в процессе кристаллизации потенциал максимален, что приводит к высокой вероятности ассоциации атомов в кластер и низкой вероятности распада этого кластера.

Размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах и особенно интересны для нанохимии, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы. Для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров, поскольку границы между размерами подобных образований изменяются для каждого элемента и должны изучаться специально. Необходимо изучать качественное изменение свойств частицы в зависимости от ее размера, с учетом того что свойства изолированных наночастиц обладают значительным статистическим разбросом, который изменяется во времени и нуждается в специальном исследовании.

Физико-химические свойства и реакции небольших частиц в газовой фазе, а в последнее время и в твердой и жидкой фазах начинают описывать количеством атомов или молекул, а не размером в нанометрах. Определенное значение может иметь и шкала атомно-молекулярных диаметров, в которой наибольший интерес представляют частицы размером порядка 1–100 атомно-молекулярных диаметров. В области подобных размеров наиболее часто наблюдаются различные эффекты, в которых свойства зависят от числа атомов в частице. На рис. 1.28 приведена шкала размеров различных объектов материального мира, иллюстрирующая наши рассуждения.



Рис. 1.28. Шкала размеров объектов материального мира

Высокая каталитическая активность металлических наноразмерных частиц может быть объяснена электронным и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют одну причину — малый размер частиц. Число атомов в изолированной частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \sim E_F/N$ (E_F — энергия Ферми, N — число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией kT . В пределе, когда $\delta > kT$, уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность малых металлических частиц начинает проявляться, когда значение δ близко к kT . Это позволяет оценить размер частицы, при котором проявляются каталитические свойства.

Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эВ, при комнатной температуре около 300 К величина δ будет составлять $\sim 0,025$ эВ, поэтому $N \approx 400$. Частица из 400 атомов имеет диаметр около 2 нм. Действительно, большинство данных подтверждают, что физические и каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размера 2–8 нм.

Помимо первичного электронного эффекта, существует и вторичный. Он обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы. Вторичный электронный эффект, имеющий под собой геометрическую основу, также приводит к изменению каталитических свойств.

Микротвердость наносистемы зависит также от условий ее обработки, которые значительно влияют как на структуру границ раздела и взаимодействие кластеров, так и на их размер. Например, релаксация и отжиг дефектов на межфазных границах при неизменном размере кластеров $\text{Al}_{98,5}\text{Mg}_{1,5}$ ($R \approx 150$ нм) приводят к снижению микротвердости от 1,7 до 1,45 ГПа. Однако в гораздо большей степени отжиг влияет на значение R . Так, термообработка наносистемы, построенной из кластеров палладия, при 475–600 К приводит к увеличению размеров этих кластеров и, соответственно, к уменьшению микротвердости системы почти в 3 раза.

Другой отличительной особенностью наносистем является их сверхпластичность, появление которой наблюдали у нанокристаллических Ni и Ni_3Al при 470 и 450 °С соответственно (что почти втрое ниже температур плавления этих веществ). Как для теоретических исследований, так и для практического использования привлекательна сверхпластичность оксидной керамики. Данные работы свидетельствуют о том, что это уникальное свойство проявляется в области размеров кластеров от 1 нм до 1 мкм, причем размеры кластеров не должны изменяться при термической обработке. Наличие аморфной фазы может влиять на эффект сверхпластичности.

Большой интерес представляют структурные превращения в наносистемах. Установлено, что нанокластеры, построенные из термодинамически нестабильной фазы γ -Fe, устойчивы даже при комнатной температуре, тогда как в массивном материале они устойчивы лишь при температуре 800 °С. Известны также нанокластеры CdS со структурой каменной соли; в то время как массивный объемный образец CdS с такой же структурой стабилен лишь

при высоком давлении. Стабилизацию неравновесных при данной температуре структур за счет образования небольших кластеров с $R < 10$ нм можно объяснить действием поверхностной энергии и давления, создаваемого поверхностным натяжением, которое для кластеров размером 1–2 нм достигает нескольких гигапаскалей.

Другие поверхностные, межфазные и граничные особенности нанообъектов рассмотрены в разд. 4.3.

1.5. Терминологическая база нанотехнологии

Терминология и ее определения — основа научно-технического языка. К сожалению, довольно часто представители разных наук под одним и тем же термином понимают совершенно разные вещи. Ярким примером является термин «кластер», под которым в нанотехнологии, машиностроении и политике понимаются совершенно разные вещи. Для реализации системного подхода к проблеме необходимо, прежде всего, начать с терминологии и добиться единообразия научного языка и используемых понятий. Надо признать, что касательно нанотехнологии как науки еще не устоявшейся существует большое терминологическое разнообразие, если не сказать — путаница. Начнем, собственно говоря, с основного: что такое нанотехнология? Поскольку мы используем здесь информацию и определения из различных источников, в данном разделе каждое определение снабжается ссылкой на первоисточник.

В последнее время отечественные и зарубежные авторы многочисленных монографий и учебных пособий по нанотехнологии и наноматериалам приводят различные определения и классификации этих терминов.

Нанотехнология — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении и в результате этого получившие принципиально новые качества, которые позволяют осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба; в более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований таких объектов [31].

Нанотехнология — междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путем контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами [32].

Нанотехнология — это способность манипулирования отдельными атомами и молекулами с целью создания наноструктурированных материалов и нанометровых объектов, представляющих реальный интерес для технологических применений [33].

Нанотехнология — общий термин, объединяющий технологии, методы и процессы, включающие, как необходимый, этап манипуляции с веществом

на молекулярном (атомном) уровне, а также технологии создания систем, имеющих по крайней мере по одному из измерений линейный размер от 1 до 100 нм. Эти системы могут обладать совершенно новыми физическими и химическими характеристиками, в результате чего их свойства будут отличаться как от свойств отдельных атомов и молекул, так и от свойств массивного материала. Это формулировка ISO/TC 229 «Нанотехнологии» дана Техническим комитетом Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization — ISO) [34].

В американской программе впервые была сделана попытка определить предмет обсуждения, так как тогда уже было понятно, что термин «нанотехнология» весьма условен. Нанотехнология и наноинженерия — это возможность работать на молекулярном уровне, атом к атому, для создания больших структур с принципиально новой молекулярной организацией — ведущей к беспрецедентному пониманию и контролю над фундаментальными строительными блоками для всех физических объектов. Наномасштаб — это не только следующий шаг в миниатюризации. По сравнению с физическими свойствами и поведением отдельных молекул или объемных материалов, материалы со структурными особенностями в области ~1–100 нм проявляют особенности, которые не могут быть объяснены традиционными моделями и теориями. Развитие этих новых областей, видимо, приведет к изменению по существу всего научно-технического многообразия — от вакцин, компьютеров, автомобильных шин и т. д. Всего еще и не представишь. Но это будет спроектировано и сделано.

Нанотехнология, по определению ASTM (American Society for Testing and Materials, Американское общество специалистов по испытаниям и материалам — международная добровольная организация, разрабатывающая и издающая стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг), относится к широкому спектру различных технологий (технологических процессов), при которых производятся измерения характеристик, манипулирование, конструирование (синтез) объектов, обладающих по крайней мере по одному из измерений размером от 1 до 100 нм. В этих технологиях используют свойства, отличающиеся от свойств массивных материалов аналогичного состава и структуры. Сегодня ASTM поддерживает около 12000 стандартов. ASTM Standards состоят из 77 томов. Членство в организации открыто для любого, кто заинтересован в работе разработок и проверок уже разработанных стандартов. Членами являются более 32 тысяч представителей от производителей, пользователей, непосредственных потребителей, правительств и академий более 100 стран мира. Следование этим стандартам добровольное. В США правительство настоятельно рекомендует применять эти стандарты везде, где это возможно. Стандарты проверяются и переиздаются не реже, чем раз в пять лет [35].

Таким образом, нанотехнология используется для получения наноструктур путем атомно-молекулярных процессов и создания на их основе наноматериалов, приборов и устройств.

В монографии [36] *нанохимия* определена как область, исследующая получение, свойства и реакционную способность частиц и сформированных из них ансамблей, которые, по крайней мере в одном измерении, имеют размер

менее 10 нм. При этом размер 10 нм имеет условное значение, но его введение необходимо, так как подчеркивает проблемную ориентацию нанохимии и позволяет рассматривать в нанохимии одно-, двух- и трехразмерные объекты типа пленок, проводов и трубок. Поскольку этим определением ограничивается возможность относить к нанохимии частицы размером более 10 нм, частицы с размерами, близкими к 100 нм, рекомендуется рассматривать как *ультрадисперсные*, а получаемые на их основе материалы — как *микроскопические*. Вряд ли можно согласиться с таким определением, существенно сужающим область не только нанохимии, но и всей нанотехнологии. В этой же работе *наноструктура* определяется как совокупность наночастиц определенного размера с наличием функциональных связей. Такие системы, обладающие ограниченным объемом в процессе их взаимодействия с другими химическими веществами, предлагается рассматривать как *нанореакторы*. Наноконпози́ты же определены как объекты, где наночастицы упакованы вместе в макроскопический образец, в котором межчастичные взаимодействия становятся сильными и маскируют свойства изолированных частиц.

Более развернутый подход к определению нанотехнологии представлен в работе [37]: нанотехнология — это междисциплинарная технологическая область в электронике, оптике, энергетике, машиностроении, биофизике, биоинженерии и медицине, оперирующая процессами сборки и самосборки структур пониженной размерности на атомарном и кластерном уровнях, посредством которых можно придать неорганическому и органическому материалу принципиально новые физико-механические, химические и эксплуатационные свойства. Понятие нанотехнологии следует рассматривать как обобщенное, конкретизируемое в решении определенных задач, например в создании конкурентоспособных электроники, машиностроении, в рациональном природопользовании. В пространстве между классическим микромиром (с континуальными законами сплошных сред) и атомарным (с законами квантовой механики) находится мезоуровень метастабильного структурного состояния, где наночастицы со счетным числом атомов обладают свойствами нанореактора, когда их физико-химические свойства зависят от их размера. В этой же работе, несмотря на отсутствие четкого определения термина «нанотехнология», предлагается классификация нанотехнологий по видам: компактирование нанопорошков, интенсивная пластическая деформация сдвига твердотельных заготовок и деталей, стабилизирующая термическая обработка при эксплуатации, термоциклическая обработка, самоорганизация пленок и модифицирование поверхности, нанофазное упрочнение полимерных композиционных материалов.

Физик-теоретик Й. Имри, пользующийся термином «мезоскопический мир», определяет его, как «лежащий в промежуточной области размеров между имеющимися сейчас искусственными структурами и встречающимися в природе (или синтетическими) молекулами», а нанофизика призвана исследовать самые маленькие из мезоскопических объектов [38]. И хотя автор уверен в том, что мезоскопика и наносистемы открывают огромные перспективы как для фундаментальных исследований, так и для практических приложений, каких-либо внятных определений предмета исследования не приводится.

В монографии «Нанотехнологии» [39], представляющей собой миниэнциклопедию, авторы отмечают, что нанотехнология стала одной из наиболее важных областей знания на переднем крае физики, химии, биологии и технических наук и подает надежды на прорывы и новые направления в технологическом развитии во многих сферах деятельности. Главная мысль, красной нитью проходящая через всю книгу: частицы размером менее 100 нм придают сделанным из них материалам новые свойства вследствие того, что объекты с размерами менее характерной длины, обусловленной природой конкретного явления, демонстрируют другую физику и химию, сказываясь на их новом поведении, зависящем от размера частиц. Но никаких попыток как-то все это терминологически определить и сформулировать не прослеживается. Авторы, по их словам, дают введение в предмет нанотехнологии, но не пытаются хотя бы обозначить, что это такое.

Такая попытка, но не вполне удачная, сделана в работе [40] с предупреждением, что нанотехнологию довольно трудно определить точно, поскольку она возникала постепенно, в течение десятков лет, в результате развития и слияния целого ряда научных направлений в физике и химии. При этом автор забыл упомянуть биологию, технику и многое другое. Нанотехнология, по его мнению, определяется как набор технологий или методик, основанных на манипуляциях с отдельными атомами и молекулами (т. е. методик регулирования структуры и состава вещества) в масштабах 1–100 нм, причем она как бы объединяет все технические процессы, связанные непосредственно с атомами и молекулами.

В сборнике [41], посвященном нанотехнологии, химии поверхности и синтезу низкоразмерных систем, предлагается использовать при описании высокоорганизованных наноструктур понятие «топология», позволяющее учесть возможность различного пространственного распределения атомов синтезируемого вещества, т. е. получения структур, состоящих из чередующихся нанослоев (в пределе монослоев), в результате чего может получиться вещество, не существующее в природе. Например, твердое тело, в котором наряду с обычной решеткой, образуемой периодически расположенными атомами, существует сверхрешетка из периодически (или аperiодически) повторяющихся слоев.

Более развернутый подход к понятию нанотехнологии позволяет определять ее как междисциплинарную технологическую область электроники, оптики, энергетики, машиностроения, биофизики, биоинженерии и медицины, оперирующую процессами сборки и самосборки структур низкой размерности на атомарном и кластерных уровнях, которые позволяют придать неорганическому и органическому материалу принципиально новые физико-механические химические и эксплуатационные свойства.

Государственная корпорация «Российская корпорация нанотехнологий» выпустила глоссарий терминов и определений, упоминающихся в публикациях, размещенных на ее официальном сайте. В этом издании предлагаются следующие определения.

Нанотехнологии — совокупность методов и приемов, применяемых при изучении, проектировании, производстве и использовании структур, устройств

и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1–100 нм) для получения объектов с новыми химическими, физическими, биологическими свойствами.

Наночастица — аморфная или полукристаллическая структура, имеющая хотя бы один характерный размер в диапазоне 1–100 нм.

Наноматериалы — разновидность продукции nanoиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Известны различные классификации наночастиц и материалов: по агрегатному состоянию (аэрозоли, аэрогели, эмульсии, золи, гели, кластеры, нанокристаллиты, нанокомпозиты и др.); по размерности (наночастицы, кластеры, нанокристаллиты и др.); по мерности (объект классифицируется в зависимости от того, в каком измерении он имеет нанометровый размер: нуль-, одно-, двух-, трехмерный — 0D, 1D, 2D, 3D). Правда, общепринята другая точка зрения: размерность наноструктур определяется числом измерений, в которых размеры рассматриваемого объекта лежат вне нанодиапазона. Соответственно, все нанообъекты делятся на 4 группы:

- нульмерные — ридберговские атомы, наночастицы, квантовые точки и нанокристаллиты;
- одномерные — нановолокна, вискеры, нанотрубки, нанонити и фрактальные клубки;
- двухмерные — наноразмерные пленки и покрытия;
- трехмерные — объекты микро- и макромира, состоящие из наноразмерных частиц (аэрогели, ксерогели), или нанопористые структуры, нанокристаллические структуры и сплавы.

Р. Зигель предложил геометрическую классификацию: нанодисперсии (кластеры и частицы), многослойные материалы, наноструктурные покрытия и объемные наноструктурные материалы, причем под *нанодисперсиями* понимается однородная среда диспергирования (вакуум, газ, жидкость, твердое тело) с наноразмерными изолированными друг от друга частицами [42].

Международная конференция по нанотехнологиям (2004, Висбаден) определила следующую классификацию наноматериалов: нанопористые структуры, наночастицы, нанотрубки и нановолокна, нанодисперсии (коллоиды), наноструктурированные поверхности и пленки, нанокристаллы и нанокластеры.

Метаматериал — материал, обладающий свойствами, обычно не встречающимися в природе. Метаматериалы выделены в отдельный класс материалов, так как их свойства зависят не от их химического состава, а от микроструктуры, упорядоченной особым образом. В частности, такими свойствами могут быть отрицательная диэлектрическая и магнитная проницаемость и, как следствие, отрицательный (или левосторонний) коэффициент преломления.

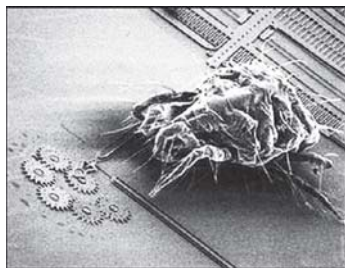


Рис. 1.29. МЭМС в сравнении с клещом. Источник: http://www.nanometer.ru/2008/12/18/nanoazbuka_54965.html

Одним из практических применений метаматериалов является создание средств маскировки с невозможностью их обнаружения в определенном диапазоне частот электромагнитного излучения.

Нанoeлектромеxаническая система (НЭМС) — микроэлектромеxаническая система, имеющая размер хотя бы по одной координате менее 100 нм. На рис. 1.29 приведен коллаж компании Sandia, изображающий микроэлектромеxаническую систему в виде набора шестеренок рядом с клещом, что должно символизировать реальность таких систем. К *микроэлектромеxаническим системам*

(МЭМС) относят системы, способные на микроуровне преобразовывать механическую энергию в электрические или оптические сигналы, и наоборот. Создание МЭМС стало возможно преимущественно благодаря развитию полупроводниковых технологий. Как правило, к МЭМС относят механические устройства размером от миллиметра до микрометра. Уже при таком масштабе законы классической механики не всегда применимы. Поскольку отношение поверхности к объему для МЭМС на порядки больше, чем для макроскопических механических устройств, особое значение приобретают поверхностные эффекты. Основным материалом для изготовления МЭМС является кремний, что связано с его хорошими механическими свойствами и отработанной технологией структурирования, разработанной для создания современных интегральных схем и изделий наноэлектроники. Все это позволяет интегрировать МЭМС с уже существующими электронными компонентами.

Для производства МЭМС используют также и металлы (золото, никель, алюминий, хром, титан, вольфрам и др.). Изготовление МЭМС оказывается дешевле традиционной сборочной технологии, применяемой для создания макроскопических механических устройств, поскольку при создании МЭМС расходуется меньше материала, а промышленное производство МЭМС является параллельным процессом, при котором за один цикл на одной кремниевой пластине можно произвести сразу сотни готовых устройств. Кроме того, при создании сложных устройств, состоящих из множества компонентов, МЭМС-технология позволяет повысить надежность (поскольку все компоненты интегрированы в одной плате) и эффективность (так как компоненты расходуют мало энергии вследствие своего микроскопического размера и близкого расположения элементов) [43]. На рис. 1.30 приведены различные разновидности МЭМС.

Таким образом, существует несколько различных точек зрения даже на то, что, собственно, представляет собой предмет нанотехнологии. Безусловно, на данном этапе развития проблемы необходимо приветствовать такое многообразие терминов и понятий. Это поможет в ходе дискуссии выработать общую позицию. Следует отметить некую механичность многих терминологических подходов, оперирующих той или иной заданной цифрой (10 нм, 100 нм), без

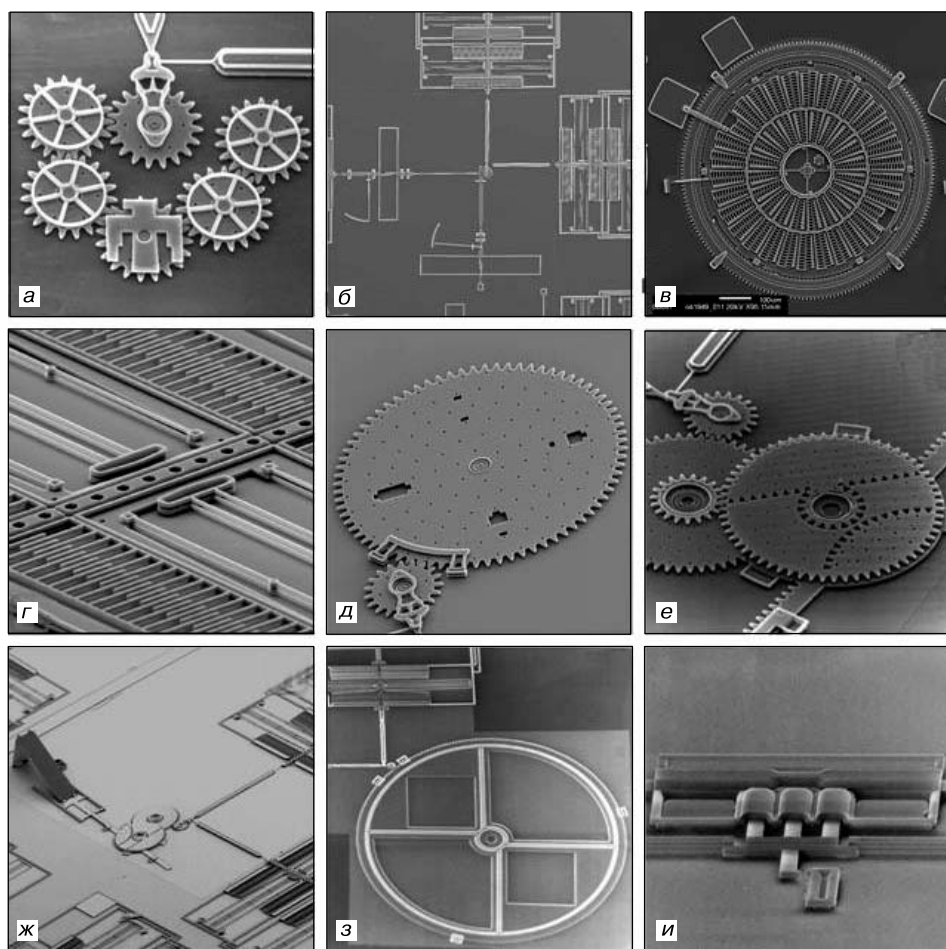


Рис. 1.30. Различные виды МЭМС: *а* — подвижное соединение микрошестеренок; *б* — микродинамометр, позволяющий измерять тангенциальные и нормальные силы, а также оценивать микротрение; *в* — микроактуатор; *г* — приводной микромеханизм; *д* — оптический переключатель в виде зубчатого кремниевого диска, который может быть механически выставлен в 4 положения, условно соответствующих сигналам (0,0), (1,0), (0,1) и (1,1), информация считывается неподвижным сфокусированным лазерным лучом; *е* — передаточное микроустройство, преобразующее вращательное движение в поступательное; *ж* — подвижное кремниевое микрозеркало, которое может изменять угол наклона за счет поступательного движения поршня, приводимого в движение передаточным устройством; *з* — оптический затвор; *и* — трехцилиндровый паровой двигатель, в котором вода внутри каждого цилиндра нагревается электрическим током, а образовавшийся пар выталкивает поршень, при охлаждении жидкости поршень втягивается обратно в цилиндр под действием капиллярных сил. Адаптировано на основе микрофотографий с сайта Sandia National Laboratories (<http://www.mems.sandia.gov>).

привязки к реальным свойствам. Поскольку мы считаем наносостояние качественно новым состоянием вещества, это облегчает нам терминологичность. Мы полагаем, что объект принадлежит к наномиру, если он демонстрирует или ему присущи новые свойства, которых он не имеет, если он выходит за рамки наносостояния. *При этом размер объекта особо существенной роли не играет.* Если это ксерогель, то его свойства должны отличаться от свойств вещества вне этого состояния. Если это нанокристалл, сколь угодно большой, то его свойства должны отличаться от свойств аналогичного по составу кристалла, но образованного не наноразмерными частицами.

Мы придерживаемся точки зрения, что одна из основных идей заключается в том, что названия «наноструктуры», «нанообразования», «наносистемы» (под наносистемами подразумеваются ансамбли наночастиц, агрегаты наночастиц, структурные образования из атомных и молекулярных конгломератов, кластеров и т. п.), «нанокomпоненты», «наноматериалы» или «нанотехнологии» все-таки производные. Мы оперируем понятием «нановещество», которое является универсальными. Главное, что сейчас необходимо осмыслить: такое наносостояние — количество или качество, особое состояние вещества или простой переход к другому масштабу процессов. Понятием «наночастица» можно оперировать в очень широком диапазоне размеров, уникальные наночастицы, нанокomпозиты, наноматериалы могут быть сформированы на принципиально иной основе, ибо наночастицы размером 1–100 нм с точки зрения физики находятся на границе квантового и классического миров. Это необычное состояние вещества и определяет его уникальные свойства. Можно ли ожидать новых физических, химических и биологических свойств, явлений и процессов, обусловленных наноразмерным состоянием вещества? На этот вопрос предстоит еще ответить, однако можно уже сейчас сказать, что будущее наномира не будет точно отнесено к успехам конкретных наук — нанoeлектроники, или нанохимии, или нанобиологии... Важнейшим прикладным значением наносостояния является возможность конвергенции неорганического, органического и биологического мира и создание невиданных ранее в природе новых веществ. Итак, *наносостояние — это новое состояние вещества.* Благодаря наличию квантовых эффектов у вещества возникают совершенно новые свойства; оно переходит в новое состояние.

1.6. Доктрина развития работ по нанотехнологии и наноматериалам в России

Согласно определению, данному Большим энциклопедическим словарем, *доктрина* — это система взглядов, руководящий теоретический принцип. Доктрина развития работ по наноиндустрии в России направлена на определение основных приоритетов развития индустрии наноматериалов и нанокomпозитов в нашей стране. Под этим понимается не только мировоззренческое развитие новых понятий в химии, биологии, физике и технологии, но и совокупное определение основных закономерностей наноразмерного состояния, социально-экономические последствия внедрения индустрии наноматериалов в человеческий оборот.

В наиболее индустриально развитых странах работы в области наноматериалов и нанотехнологий ведутся широким фронтом при активной поддержке государства. В США в области нанотехнологий принята Национальная нанотехнологическая инициатива США (ННИ США), где рассматриваются стратегические интересы страны с целью лидерства в этой области на мировом рынке. Главная цель ННИ США — полное и абсолютное мировое доминирование в области передовых технологий и рынка в течение продолжительного времени. В настоящее время США занимают ведущее и определяющее место во многих областях нанотехнологии, в частности в синтезе новых наноматериалов, фундаментальных исследованиях наномира, производстве специальных химических реактивов, нанобиотехнологии и многом другом. Они находятся на мировом уровне в исследовании наноустройств, в производстве наноприборов, сверхточной техники, керамики и других структурированных материалов, но здесь испытывают довольно серьезную конкуренцию. Сами американцы признают, что идея ННИ США была безусловным успехом и привела к значительному увеличению числа научных публикаций, патентов, организации новых рабочих мест, становлению новых видов бизнеса.

Финансирование ННИ США изначально было масштабным: в 2001 г. оно составило около 500 млн долл. США, в 2004 — около 900 млн и в последующие годы выросло до уровня свыше 1 млрд долл. США. Характерной особенностью программ ННИ США является поддержка в равной степени как фундаментальных, так и прикладных работ по широкому кругу направлений — от нанoeлектроники до нанобиотехнологии и медицины. Созданная в США инфраструктура нанотехнологии охватывает ведущие университеты, национальные лаборатории, крупные и мелкие производственные компании. Число продуктов, производимых сегодня в США с помощью нанотехнологии, превышает 3 тысячи.

ННИ США стала моделью подобных программ для всего мира. В 7-рамочной программе Европейского союза основная идея развития работ в области наноиндустрии — это повышение качества жизни во всех аспектах. Европа лидирует в областях дисперсий, покрытий и оснащения новыми приборами. Национальные программы некоторых азиатских стран, особенно Японии, направлены как на решение общих задач, так и на удовлетворение конкретных потребностей мирового рынка. Например, Япония сосредоточивается в сфере наноустройств, систем записи больших объемов информации. В мире патентуется большое число технологических решений, вкладываются многие миллиарды долларов в эту область науки и технологии. Научный уровень отечественных разработок в сфере нанотехнологий, особенно в области фундаментальных исследований, вполне соответствует мировому уровню, а порой и определяет его (говорить, что превосходит, некорректно, поскольку Россия является частью мировой системы, своеобразной, но частью). Россия пока еще располагает довольно большим кадровым потенциалом для развития нанотехнологий. Важные фундаментальные исследования, оказавшие определяющее влияние на развитие современных нанотехнологий и наноматериалов, успешно развивались в СССР, а затем уже в Российской Федерации отечественными научными школами П. А. Ребиндера, В. А. Каргина,

Ж. И. Алферова, Б. В. Дерягина, И. В. Тананаева, Ю. Д. Третьякова и других видных ученых, однако в должной мере этот потенциал не был востребован государством.

Руководство США объявило ННИ приоритетом, считая, что это даст возможность существенно развить химические (названы первыми), физические, биологические, технические, медицинские, материаловедческие науки и будет способствовать междисциплинарной кооперации в науке и производстве. В стране верят, что нанотехнологии окажут глубокое воздействие на экономику и социум также, как было с информационными технологиями или молекулярной биологией и генетикой. Нанотехнологическая инициатива включает в себя фундаментальные (названы первыми) исследования, формулировку сверхзадач, создание исследовательской и промышленной инфраструктуры, а также рынок труда. Это сказано в самом начале документа высшего правительственного уровня и до настоящего времени является самым четким и ясным руководством для научных и инженерных работников и широкой общественности. Понятно, что не президент США сформулировал это определение — это продукт обсуждения самого широкого круга специалистов, в особенности тех, кто своими научными и инженерными достижениями в предшествующие годы обусловил этот прорыв. Их имена, так же как и имена чиновников из правительства США, опубликованы в этой же программе, сама программа имеет авторов.

Россия со значительным опозданием приступила к организации работ по нанотехнологии, поскольку десятилетие после распада СССР было трудным не только для хозяйственной деятельности, но и для науки, когда по существу стоял вопрос о простом выживании, не было никакой возможности приобретения дорогостоящего оборудования для исследования наноматериалов. Справедливости ради нужно отметить, что после десятилетия 1991–2001 гг. и опубликования ННИ США научные исследования и разработки по нанотехнологии в РФ заметно оживились. В 2002 г. в РАН был создан научный совет по наноматериалам и организована программа фундаментальных исследований по этой проблеме.

В 2004 г. Федеральное агентство по науке и инновациям опубликовало документ «Концепция развития в РФ работ в области нанотехнологий до 2010 года». Было указано, что эта концепция разработана совместно с РАН, Минпромэнергетики РФ, Министерством обороны РФ, Министерством иностранных дел РФ, Федеральным агентством по атомной энергии РФ и Министерством экономического развития РФ и Министерством финансов РФ, но не приведено ни одной фамилии авторов. Сравним определение нанотехнология из этого документа («нанотехнология — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба; в более широком смысле — этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований таких объектов») и определением американской программы (приведено на с. 48). Определение, данное в США, является более фундаментальным. Поэтому очевидна огромная разница в подходах в США и РФ. Позднее, в декабре 2005 г. Минобрнауки РФ подготовило доклад «О состоянии и перспек-

тивах работ в области развития нанотехнологий в РФ», в котором не содержалось определения нанотехнологии. Содержание доклада поражает обилием научно-организационных и крупных государственных мер по решению задач нанотехнологий, имеющих самый общий характер. Большинство этих задач переключалось из других программ с добавлением приставки «нано» к любому смысловому термину.

Позже, в 2006 г., появилась «Программа развития работ в области нанотехнологий и наноматериалов до 2015 года» и «Программа координации работ в области нанотехнологий и наноматериалов в РФ». В мае 2006 г. было проведено Всероссийское совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий. Была издана «Белая книга в области нанотехнологий», где содержалась концепция развития работ по нанотехнологиям, представленная ведущими учеными страны, в том числе академиками Ж. И. Алферовым, Н. А. Платэ, К. А. Солнцевым, В. И. Нефедовым, Н. Т. Кузнецовым, В. М. Новоторцевым, Ю. Д. Третьяковым, П. Д. Саркисовым, В. Т. Калининковым, В. М. Иевлевым, И.В. Горыниным, Е.Н.Кабловым и многими другими [44]. В книге содержались также оригинальные результаты в области нанотехнологий, полученные учеными со всей России, в том числе и авторами настоящего курса. Книга была направлена во все органы исполнительной власти РФ, правительству РФ и президенту РФ.

Работы по нанотехнологии и наноматериалам получили дополнительный импульс после утверждения правительством РФ стратегии развития nanoиндустрии в стране и создания госкорпорации «Роснанотех» в 2006 г. с бюджетным финансированием свыше 130 млрд руб. Задача «Роснанотех» — содействие государственной политике в сфере нанотехнологий, основное направление деятельности — софинансирование проектов, обеспечение более половины от общего объема необходимых инвестиций, включая как прямые вложения в уставной капитал, так и кредиты и гарантии по займам. К сожалению, в отличие от программ США, «Роснанотех» не финансирует фундаментальные исследования, что ошибочно при отсутствии целостной системы фундаментальных работ и НИОКР.

Современные экспериментальные методы исследования вещества позволили обнаружить и изучить многообразие структурных типов, реализуемых в наномире. Они не всегда соответствуют незыблемым в макромире законам классической кристаллографии, запрещающей, к примеру, существование осей симметрии пятого порядка, которые нередко встречаются в наномире (взять хотя бы всем известный фуллерен).

Изолированные нанокластеры, наноструктуры и матричные наносистемы обладают уникальными свойствами как по сравнению с отдельными молекулами, так и по сравнению с массивным твердым телом. Общий подход, применимый для объяснения всего многообразия структур, реализуемых в наномире, на сегодняшний день отсутствует. По большому счету нет даже понимания механизмов, ответственных за процессы самоорганизации (под самоорганизацией, или самосборкой, наносистем понимают процессы, когда составные элементы систем — атомы, ионы, молекулы, коллоидные или макроскопические частицы — организуются в упорядоченные структуры без внешнего воздействия).

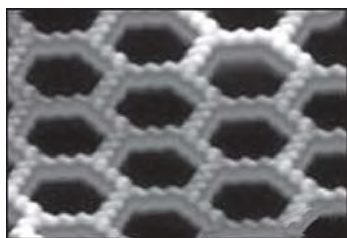


Рис. 1.31. Модель нанорешета из молекул антрахинона [93]

Открытие эффекта самосборки нанорешета с относительно крупными, но при этом высокостабильными и геометрически «правильными» порами, позволит, в частности, создать медицинские имплантаты принципиально новых типов, краски и «умные» смазки. Исследователи из Калифорнийского университета в г. Риверсайд разработали новый метод производства сложных наноструктурных шаблонов с помощью технологии самосборки. Новый процесс был случайно открыт при нанесении антрахинона на медную подложку, на которой

при охлаждении до температуры жидкого азота начался процесс образования из молекул двумерной наноструктуры, напоминающей соты для меда, как это показано на рис. 1.31. Молекулы антрахинона сначала формируют на медной поверхности цепи, сворачивающиеся в гексагональную структуру, напоминающую пчелиные соты. Каждый шестиугольник (гексагон) состоит приблизительно из 200 атомов. Молекулярные соты отличаются высокой стабильностью размеров отдельных ячеек вследствие баланса сил отталкивания и притяжения между молекулами и медной подложкой. Ранее предполагалось, что пористые системы столь большого размера создать нельзя, хотя и было известно, что молекулы антрахинона могут формировать различные наноструктуры.

Авангардом нанотехнологии выступает механосинтез, представляющий собой технологию нанопроизводства, основанную на манипулировании отдельными атомами и молекулами. Очевидно, что успешное становление механосинтеза связано с созданием теории, обеспечивающей количественное описание связи свойств атомов и молекул с их структурой. Такая теория должна дать ответ: какие исходные элементы (атомы и молекулы) нужно выбрать для наносборки, каким образом и в какой последовательности их следует собирать для получения у создаваемого материала или изделия требуемых эксплуатационных свойств и функций. По сути, проблема целенаправленной наносборки — это проблема современного естествознания и в первую очередь проблема атомно-молекулярного строения вещества и межчастичных взаимодействий. Теория механосинтеза и теория нанотехнологии в целом должны стать составной частью общей теории электронного строения вещества [45].

Невозможно представить создание нанопроизводств без соответствующего научного и теоретического обеспечения. Вместе с этим вызывает беспокойство тот факт, что в печатные издания, посвященные вопросам становления нанотехнологии, механически переносятся стереотипные представления о всемогуществе квантовой механики. Тем самым создается ложное представление о действительном состоянии науки о веществе, которое уводит в сторону от решения одной из первоочередных задач нанотехнологии — задачи создания ее теоретических основ [46].

И, безусловно, в доктрине развития должна быть отражена роль резкого повышения социального и материального статуса труда ученого и инженера, иначе воплощать в жизнь все прекрасные начинания будет просто некому. Необходимо признание особой значимости и престижности научного, конструкторского и инженерного труда для судьбы страны и формирование подобающе-

го авторитета высококвалифицированной инженерной деятельности. Формирование и реализация эффективной правовой системы социально-морального и материального стимулирования инженерных работников, их социальной защищенности и прав с тем, чтобы диплом, высокий профессиональный уровень и высокая отдача инженера были гарантией его престижности в обществе и достойного уровня жизни. Необходимо создание действенной национальной системы регулярной профессиональной аттестации и сертификации работающих инженеров с учетом возрастающих требований подъема отечественного производства в условиях рыночной экономики, а также международных стандартов качества инженерного труда (в основе такой системы — независимая общественная экспертиза и сертификация); обеспечение необходимых условий для творческого результативного труда, профессионального роста, повышения деловой квалификации и систематической переподготовки, а также всестороннего развития личности специалиста; существенное улучшение организации труда инженерного корпуса путем оптимизации структуры кадрового потенциала, соотношения различных категорий работников: инженеров-разработчиков, конструкторов, технологов, а также кадров со средним специальным образованием и квалифицированных рабочих [47].

Для подготовки специалистов в этой междисциплинарной области необходимо разработать соответствующие образовательные программы, включающие изучение фундаментальных физических и химических особенностей строения и динамики наносистем, а также биологических объектов, в том числе взаимосвязи состава, строения и функций, предоставить учебным и научным учреждениям современные приборы и оборудование для работы с нанобъектами.

Фундаментальная особенность нанотехнологии в том, что она в полном смысле этого слова является междисциплинарной наукой, и даже мегамеждисциплинарной. Она вбирает в себя все последние достижения естественных наук: химии, физики, биологии, медицины. Таким образом, пока только в нанотехнологии мы наблюдаем возвращение к классическому системному подходу в изучении природы, как единого комплексного объекта, исключая искусственное многовекторное разделение на науки, поднауки, подподнауки и т. д., когда не только физик уже не понимает химика или биолога, но и химик-органик с трудом может понять химика-неорганика. Поэтому специалисты в области нанотехнологии должны иметь лучшее и максимально всеохватывающее фундаментальное образование. Из этого следует вывод: элементы нанонауки необходимо вводить в учебные курсы бакалавриата, в котором первые два года проходят в изучении общих для всех студентов дисциплин, вне зависимости от их дальнейшей специализации. Считаем необходимым введение в программу бакалавриата первых курсов молекулярной биологии, введения в нанотехнологию, основ нанодиагностики. Оптимальным было бы, разумеется, введение преподавания элементов нанонауки в школьные курсы, по примеру США, в которых с достижениями нанонауки и ее основами знакомят в детских дошкольных учреждениях, на соответствующем, естественно, уровне. Такой подход подготавливает мышление студентов к максимально эффективному последующему усвоению далеко не простого материала.

В течение бакалавриата необходимо углубленное изучение таких фундаментальных дисциплин, как химия твердого тела, физика твердого тела,

физическая химия, технология неорганических веществ, неорганическая химия, квантовая механика и квантовая химия. После завершения обучения в бакалавриате студент, в случае проявления им соответствующих способностей, может продолжить обучение в магистратуре (2 года) и впоследствии — в аспирантуре (3 года). Надо отметить, что на Западе после трех курсов бакалавриата студент может перейти к системе $4 + 4$ (4 года в магистратуре и 4 года в докторантуре — аналоге нашей аспирантуры). Как видно, подготовка кадров высшей квалификации в развитых странах официально занимает больше времени, чем у нас, причем при несравненно более высоком материальном, инструментальном и методическом (научная, учебная и учебно-методическая литература, электронные средства) обеспечении.

К числу уроков, которые необходимо извлечь из продолжающегося в России и за рубежом «нанобума», в первую очередь следует отнести необходимость развития прежде всего фундаментальной науки, поскольку именно нанотехнологии отличаются повышенной наукоемкостью и для них путь от лаборатории до промышленного производства существенно более сложен, чем для обычных технологий.

В качестве критериев оценки состояния научно-технической сферы используют число и качество публикаций, число патентов и объем товарной продукции, производимой страной в данном сегменте рынка [48]. Оценка нашего положения на сегодняшний день по числу публикаций достаточно оптимистична. Доля российских публикаций в сфере исследований наносистем составляла 5,5% от общего числа публикаций в мире в этой области в период 2003–2005 гг., и Россия занимала 8-е место. Показательно, что интерес (оцениваемый по индексу цитируемости) к этим публикациям в мире оказался выше, чем в среднем к российским публикациям в других областях физики и химии. В то же время нельзя оставить без внимания отсутствие положительной динамики этого показателя в последние несколько лет, наблюдающейся на фоне значительного роста, произошедшего в ряде стран. Так, в последние годы по доле публикаций Россию обогнали Китай и Южная Корея. Число международных патентов российских авторов на этом поле незначительно. Несомненно, главным критерием оценки всей сферы является объем производства продукции с использованием нанотехнологий в стране, и этот объем в РФ пока скромнен. Следует отметить, тем не менее, что такая продукция в России производится. Наиболее заметные ее сегменты на отечественном рынке — это полупроводниковые светодиоды, мембраны, катализаторы. Общий объем производства продукции, созданной с использованием нанотехнологий в России, находится на уровне 3 млрд руб.

1.7. Магистральные направления развития нанотехнологии. Прогнозы и перспективы

Специалисты по-разному оценивают перспективность тех или иных путей развития как с фундаментальной, так и с прагматической точек зрения. Пред-

полагается, что основными векторами развития опирающихся на достижения физики, химии и биологии нанонауки и нанотехнологии будут:

- нанобиотехнологии в медицине, биологии, сельском хозяйстве и экологии;
- конструкционные и функциональные наноструктурированные материалы различного назначения; тонкие пленки, приповерхностные слои, гетероструктуры;
- элементная база наноэлектроники и компьютеров следующих поколений;
- фуллерены, фуллериты, нанотрубки, композиты на их основе; интегрированные микроэлектромеханические устройства и нанороботы.

В качестве социально-экономических последствий нанореволюции делается следующий прогноз:

- потребительские и промышленные товары станут долговечнее, качественнее и компактнее, но менее дорогими;
- медицинское обслуживание будет более доступным и эффективным, появятся новые лекарственные препараты и диагностические средства, и нанобиотехнология сделает жизнь людей более здоровой и продолжительной;
- разработают связанные с Интернетом устройства, объединяющие функции телефона, телевизора и компьютера, возникнет глобальная система связи, объединяющая всех пользователей коммуникационными системами;
- мир окружающих человека вещей станет «интеллектуальным» за счет встраивания микрочипов во все предметы быта и производства (посуду, бумагу, ткани, инструменты, бытовые приборы и т. п.);
- общество станет более свободным и интеллектуальным; наноэнергетика сделает мир более чистым в результате разработки новых типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств;
- сформируется новая экономика, основанная на нанотехнологиях и нанопродуктах; развитие нанопромышленности потребует коренной перестройки системы образования [49].

Практически со всем этим можно согласиться, кроме прогноза влияния нанотехнологий на интеллектуальность и свободу общества. Развитие нанотехнологий приведет, скорее всего, к появлению новых поколений средств наблюдения и контроля за всеми сторонами жизни человеческого общества. Невидимые глазом и практически необнаруживаемые обычными средствами защиты «наножучки» практически исключают из обихода само понятие частной жизни и декларируемых ныне на словах тайнах переписки, коммуникационных сообщений, банковских вкладов и т. п. Мой дом, бывший моей крепостью, превратится в проходной двор для любого проходимца, желающего в него заглянуть. А нанороботы, путешествующие по нашему организму по кровеносным и лимфатическим сосудам, вряд ли удержатся от искушения переделать что-нибудь в нашем мозгу по своему разумению или разумению чиновников, или врачей, их туда запустивших. А от опасности выпить чашку кофе с готовыми к действию нанороботами никто не будет застрахован. Рой таких, вышедших из-под контроля нанороботов, живописно описанный в книге «Жертва» Майкла Крайтона, выглядит страшно, несмотря на то что автор допустил немало именно научных неточностей.

К числу наиболее интересных направлений следует отнести сверхкритические флюидные технологии. Сверхкритические флюиды (СКФ) — особая форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры $T_{кр}$ и давления $P_{кр}$. Благодаря исключительно низкому коэффициенту поверхностного натяжения СКФ легко проникают в глубинные слои различных твердых веществ и материалов, в том числе и в нанопоры.

В России интенсивное развитие СКФ технологий только начинается [50]. Перечень наиболее актуальных для нашей страны проектов и направлений, определяющих среднесрочные перспективы nanoиндустрии, весьма обширен. Это композиционные материалы с особыми механическими свойствами для сверхпрочных, сверхэластичных, сверхлегких конструкций; с устойчивостью к экстремальным факторам для термически-, химически- и радиационно-стойких конструкций; с «интеллектуальными» свойствами, включая адаптивность, память; для генерации, преобразования и хранения энергии; с низкой эффективной отражающей или сверхвысокой поглощающей способностью в акустическом, радио- и оптическом диапазонах длин волн; биосовместимые материалы. Это нанохимические компоненты в области наносистем (сорбенты, катализаторы, насосы, реакторы) для высокоэффективной очистки, избирательного сверхскоростного высокопроизводительного синтеза, атомно-молекулярной инженерии; нанооптические компоненты (элементная база — излучатели, фотоприемники, преобразователи) для энергетически эффективной светотехники, систем сверхскоростной «сверхплотной» передачи и обработки информации; микро- и наноинструмент для процессов атомно-молекулярной инженерии.

Более детальное обсуждение направления развития нанотехнологии представлено в работе С.Н. Алфимова с соавторами [51], которые полагают, что разработка и применение нанотехнологий и связанных с ними направлений науки, техники и производства позволят достичь таких основных целей, как:

в сфере политики:

- укрепление позиций России в группе государств — лидеров мирового развития;
- повышение рейтинга России в международном разделении труда;

в сфере экономики:

- изменение структуры валового внутреннего продукта в сторону увеличения доли наукоемкой продукции;
- повышение эффективности производства;
- переориентация российского экспорта, сырьевых ресурсов на конечную высокотехнологичную продукцию и услуги путем внедрения наноматериалов и нанотехнологий в технологические процессы российских предприятий;

в сфере национальной безопасности:

- обеспечение экономической и технологической безопасности на базе широкого внедрения нанотехнологий в модернизацию используемого и создание нового, более эффективного оборудования;

- повышение степени безопасности государства путем широкого внедрения наносенсорики для эффективного контроля присутствия следов взрывчатых веществ, наркотиков, отравляющих веществ в условиях угроз террористических актов, техногенных катастроф и других факторов внешнего воздействия;
- совершенствование имеющегося вооружения и создание новой военной и специальной техники;

в социальной сфере:

- повышение качественных показателей жизни и экологической безопасности населения путем внедрения в практическое здравоохранение систем диагностики, базирующихся на нанотехнологиях и предназначенных для раннего обнаружения тяжелых и хронических заболеваний (ранняя диагностика рака, гепатита, сердечно-сосудистых заболеваний, аллергии), профилактики и лечения, а также развитие производства новых препаративных форм лекарств и витаминов;
- создание новых рабочих мест для высококвалифицированного персонала инновационных предприятий, создающих продукцию с использованием нанотехнологий;

в сфере образования и науки:

- развитие фундаментальных представлений о новых явлениях, структуре и свойствах наноматериалов;
- формирование научного сообщества, подготовка и переподготовка кадров, нацеленных на решение научных, технологических и производственных проблем нанотехнологий, создание наноматериалов и наносистемной техники с достижением на этой основе мирового уровня в фундаментальной и прикладной науках;
- распространение знаний в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники с широким использованием СМИ: пресса, радио, телевидение, фильмы и т. п.

Эффективное достижение намеченных целей потребует системного подхода к решению целого ряда взаимоувязанных задач, основными из которых являются:

- координация работ в области создания и применения нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники;
- создание научно-технической и организационно-финансовой базы, позволяющей сохранить и развить имеющийся в России приоритетный задел в исследованиях и применении нанотехнологий; развитие бюджетных и внебюджетных фондов, поощряющих и развивающих исследования в области наноматериалов и нанотехнологий и стимулирующих вклады инвесторов;
- формирование инфраструктуры для организации эффективных фундаментальных исследований, поиска возможных применений их результатов, развития новых нанотехнологий и их быстрой коммерциализации, активизации и совершенствования деятельности госкорпорации «Роснано»;

- поддержка межотраслевого сотрудничества в области создания наноматериалов и развития нанотехнологий;
- обеспечение заинтересованности в решении научных, технологических и производственных проблем развития нанотехнологий и наноматериалов путем либерализации налоговой политики, оптимизации финансовой политики; создание системы защиты интеллектуальной собственности;
- разработка и внедрение новых подходов к обучению специалистов в области нанотехнологий.

Наиболее значительными практическими результатами в Российской Федерации могут стать:

- создание твердотельных поверхностных и многослойных наноструктур с заданным электронным спектром, необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами с помощью конструирования их на атомном уровне (например, средствами инженерии волновых функций и зонной инженерии) и использования современных высоких технологий (различные модификации молекулярно-пучковой и молекулярно-химической эпитаксии, самоорганизация, электронная литография, технологические методы туннельной микроскопии) с получением в результате принципиально новых объектов (сверхрешетки, квантовые ямы, точки и нити, квантовые контакты, атомные кластеры, фотонные кристаллы, спин-туннельные структуры) и приборов для их исследований;
- совершенствование экстремальной ультрафиолетовой литографии на основе использования длины волны, равной 13,5 нм, обеспечивающей, помимо создания нанoeлектронных суперпроизводительных вычислительных систем, переход в мир атомных точностей, что неизбежно скажется на смежных областях знаний и производства;
- успехи в микроэлектромеханике, в основе которой лежит объединение поверхностной микрообработки, использующейся в микроэлектронной технологии, с объемной обработкой и применением новых наноматериалов, физических эффектов и LIGA-технологии (последовательное применение глубокой рентгеновской литографии, гальванопластики и прессформовки) на основе синхротронного излучения, обеспечивших прорыв в области создания микродвигателей, микророботов, микронасосов для микрофлюидики, микрооптики, сверхчувствительных сенсоров давления, ускорения, температуры и других физических величин, а также создания сверхминиатюрных устройств, способных генерировать энергию, проводить мониторинг окружающей среды, передвигаться, накапливать и передавать информацию, осуществлять определенные воздействия по заложенной программе или команде («умная пыль», микророботы);
- конструирование молекулярных устройств (наномашин и нанодвигателей, устройств распознавания и хранения информации) для создания наноструктур, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы, что позволит использовать принципы приема и обработки информации, реализуемые в биологических объектах (молекулярная электроника);

- применение фуллереноподобных материалов и нанотрубок, обладающих рядом особых характеристик, включая химическую стойкость, высокие прочность, жесткость, ударную вязкость, электро- и теплопроводность (в зависимости от тонких особенностей молекулярной симметрии, фуллерены и нанотрубки могут быть диэлектриками, полупроводниками, обладать металлической и высокотемпературной сверхпроводимостью);
- создание новых классов наноматериалов и наноструктур, включая:
 - фотонные кристаллы, поведение света в которых сравнимо с поведением электронов в полупроводниках (на их основе возможно создание приборов с быстродействием более высоким, чем у полупроводниковых аналогов);
 - разупорядоченные нанокристаллические среды для лазерной генерации и получения лазерных дисплеев с высокой яркостью (на 2–3 порядка выше, чем на обычных светодиодах) и большим углом обзора;
 - функциональную керамику на основе литиевых соединений для твердотельных топливных элементов, перезаряжаемых твердотельных источников тока, сенсоров газовых и жидких сред для работы в жестких технологических условиях;
 - квазикристаллические наноматериалы, обладающие уникальным сочетанием повышенной прочности, низкого коэффициента трения и термостабильности, что делает их перспективными для использования в машиностроении, альтернативной и водородной энергетике;
 - конструкционные наноструктурные твердые и прочные сплавы для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, а также наноструктурные защитные термо- и коррозионно-стойкие покрытия;
 - полимерные композиты с наполнителями из наночастиц и нанотрубок, обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью;
 - биосовместимые наноматериалы для создания искусственной кожи, принципиально новых типов перевязочных материалов с антимикробной, противовирусной и противовоспалительной активностью;
 - наноразмерные порошки с повышенной поверхностной энергией, в том числе магнитные, для дисперсионного упрочнения сплавов, создания элементов памяти аудио- и видеосистем, добавок к удобрениям, кормам, магнитным жидкостям и краскам;
 - органические наноматериалы, обладающие многими свойствами, недоступными неорганическим веществам (органическая нанотехнология на базе самоорганизации позволяет создавать слоистые органические наноструктуры, являющиеся основой органической наноэлектроники, и конструировать модели биомембран клеток живых организмов для фундаментальных исследований процессов их функционирования — молекулярная архитектура);
 - полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы для нелинейных оптических и магнитных систем, газовых сенсоров, биосенсоров, мультислойных композитных мембран;

- покровные полимеры для защитных пассивирующих, антифрикционных, селективных, просветляющих покрытий;
- полимерные наноструктуры для гибких экранов;
- двумерные сегнетоэлектрические пленки для энергонезависимых запоминающих устройств;
- жидкокристаллические наноматериалы для высокоинформативных и эргономичных типов дисплеев, новых типов жидкокристаллических дисплеев (электронная бумага).

Использование возможностей нанотехнологий может уже в недалекой перспективе привести к резкому увеличению стоимости валового внутреннего продукта и способствовать значительному экономическому эффекту в базовых отраслях экономики.

- **Машиностроение.** Увеличение ресурса режущих и обрабатывающих инструментов с помощью специальных покрытий и эмульсий, широкое внедрение нанотехнологических разработок в модернизацию парка высокоточных и прецизионных станков. Созданные с использованием нанотехнологий методы измерений и позиционирования обеспечат адаптивное управление режущим инструментом на основе оптических измерений обрабатываемой поверхности детали и обрабатывающей поверхности инструмента непосредственно в ходе технологического процесса. Например, эти решения позволят снизить погрешность обработки с 40 мкм до сотен нанометров при стоимости такого отечественного станка около 12 тыс. долл. и затратах на модернизацию не более 3 тыс. долл. Равные по точности серийные зарубежные станки стоят не менее 300–500 тыс. долл. При этом в модернизации нуждаются не менее 1 млн активно используемых металлорежущих станков из примерно 2,5 млн станков, находящихся на балансе российских предприятий.
- **Двигателестроение и автомобильная промышленность.** За счет применения наноматериалов, более точной обработки и восстановления поверхностей можно добиться значительного (в 1,5–4 раза) увеличения ресурса работы автотранспорта, а также снижения втрое эксплуатационных затрат (в том числе расхода топлива), улучшения совокупности технических показателей (снижение шума, вредных выбросов), что позволяет успешнее конкурировать как на внутреннем, так и на внешнем рынках.
- **Электроника и оптоэлектроника.** Расширение возможностей радиолокационных систем за счет применения фазированных антенных решеток с малошумящими СВЧ-транзисторами на основе наноструктур и волоконно-оптических линий связи с повышенной пропускной способностью с использованием фотоприемников и инжекционных лазеров на структурах с квантовыми точками; совершенствование тепловизионных обзорно-прицельных систем на основе матричных фотоприемных устройств, изготовленных на базе нанотехнологий и отличающихся высоким температурным разрешением; создание мощных экономичных инжекционных лазеров на основе наноструктур для накачки твердотельных лазеров, используемых в фемтосекундных системах.

- **Информатика.** Многократное повышение производительности систем передачи, обработки и хранения информации, а также создание новых архитектур высокопроизводительных устройств с приближением возможностей вычислительных систем к свойствам объектов живой природы с элементами интеллекта; адаптивное распределение управления функциональными системами, специализированные компоненты которых способны к самообучению и координированным действиям для достижения цели.
- **Энергетика (в том числе атомная).** Использование наноматериалов для совершенствования технологии создания топливных и конструкционных элементов, повышения эффективности существующего оборудования и развития альтернативной энергетики (адсорбция и хранение водорода на основе углеродных наноструктур, увеличение в несколько раз эффективности солнечных батарей на основе процессов накопления и энергопереноса в неорганических и органических материалах с нанослоевой и кластерно-фрактальной структурой, разработка электродов с развитой поверхностью для водородной энергетики на основе трековых мембран). Кроме того, наноматериалы применяются в тепловыделяющих и нейтронопоглощающих элементах ядерных реакторов; с помощью нанодатчиков обеспечивается охрана окружающей среды при хранении и переработке отработавшего ядерного топлива и мониторинга всех технологических процедур для управления качеством сборки и эксплуатации ядерных систем; наночастицы используются для разделения сред в производстве и переработке ядерного топлива.
- **Сельское хозяйство.** Применение нанопрепаратов стероидного ряда, совмещенных с бактериородопсином, показало существенное (в среднем 1,5–2 раза) увеличение урожайности практически всех продовольственных (картофель, зерновые, овощные, плодово-ягодные) и технических (хлопок, лен) культур, повышение их устойчивости к неблагоприятным погодным условиям. Также в опытах на различных видах животных отмечено резкое повышение их сопротивляемости стрессам и инфекциям (падеж снижается в 2 раза относительно контрольных групп животных) и увеличение продуктивности по всем показателям в 1,5–3 раза.
- **Здравоохранение.** Обеспечение ускорения разработки новых лекарств, создание высокоэффективных нанопрепаративных форм и способов доставки лекарственных средств к очагу заболевания. Широкая перспектива открывается и в области медицинской техники (разработка средств диагностики, проведение нетравматических операций, создание искусственных органов, биокерамики). Общеизвестно, что рынок здравоохранения является одним из самых значительных в мире, в то же время он слабо структурирован и в принципе «не насыщаем», а решаемые задачи носят гуманитарный характер.
- **Биология и биотехнология.** Исследование биологической и физиологической активности нанопорошков биологически важных простых и координационных соединений, их участие в процессах микроэлементного баланса и в окислительно-восстановительных реакциях, в синтезе различ-

ных ферментов, аминокислот, витаминов и т. п.; изучение взаимодействия наночастиц с биомолекулами, в том числе с ДНК; развитие ДНК-нанотехнологии; использование наночастиц в качестве меток для клеток, бактерий, тканей и вирусов. Одним из результатов таких исследований является разработка и создание нанобиокомпьютеров, где кремниевые чипы и металлические проводники заменены набором биомолекул — ДНК, РНК и некоторых ферментов. Предполагается, что подобные компьютеры можно будет вживить в клетки для оперативной диагностики организма и реагирования на негативное изменение и своевременное принятие необходимых мер.

- **Экология.** Перспективными направлениями являются использование фильтров и мембран на основе наноматериалов для очистки воды и воздуха, опреснения морской воды, а также применение различных сенсоров для быстрого биохимического определения химического и биологического воздействий, синтез новых экологически чистых материалов, биосовместимых и биodeградируемых полимеров, создание новых методов утилизации и переработки отходов. Кроме того, существенное значение имеет перспектива применения нанолекарственных форм на основе бактериоридопсина.

Особое внимание следует обратить на ярко выраженный характер исследований, посвященных синтезу специализированных молекулярных ансамблей и методов их анализа на уровне отдельных молекулярных фрагментов. Значительный акцент делается на исследовании механизмов самоорганизации отдельных молекул в организованные структуры, что является предпосылкой для разработки технологии самосборки соответствующих молекулярных электронных устройств.

Существенное сокращение технологического цикла производства молекулярных устройств с одновременным отказом от использования дорогостоящих материалов (особо чистые кремний и арсенид галлия) значительно снизит стоимость элемента и соответственно расширит область применения в информационных устройствах. При этом современное производство полупроводников может быть легко адаптировано к реализации молекулярной технологии [52, 53].

Следует ожидать, что развитие молекулярной электроники наиболее эффективные результаты даст в областях, связанных с использованием функциональных специфических свойств молекулярных систем. Быстрая реализация этих результатов, полученных при выполнении необходимого объема НИР и НИОКР, возможна в следующих направлениях:

- элементы памяти различного назначения (оперативной, статической, архивной и др.), в частности радиационно-стойкие элементы памяти для систем наведения;
- молекулярные транзисторы, диоды и т. д.;
- средства отображения информации (дисплеи, телевизионные экраны и т. д.);
- химические и биологические сенсоры;
- фотоприемники различного назначения и преобразователи солнечной энергии.

Создание чувствительных химических сенсоров является одной из важных проблем экологии, медицины, криминалистики. Наиболее перспективным и естественным подходом в решении этой проблемы является разработка датчиков, основанных на химическом распознавании определяемых молекул. Структура такого сенсора по форме представляет молекулярный транзистор, изменяющий свою проводимость под действием распознаваемых молекул.

Для того чтобы оценить развитие представлений о магистральных путях развития нанотехнологии, следует обратиться к пятитомной энциклопедии, посвященной нанотехнологии. Остановимся лишь на некоторых выдержках из официальной американской нанотехнологической инициативы [54], с нашей точки зрения заслуживающих особого внимания. Потенциальные выгоды нанотехнологий, согласно этому документу, будут широко использованы в следующих, перечисленных ниже, областях.

Материалы и промышленное производство. Нанотехнологии — это фундаментальные изменения технологий изготовления материалов и приборов, которые будут производиться в будущем. Способность синтезировать «строительные блоки» строго контролируемого размера нанометрического масштаба и последующего объединения их в структуры большего размера с уникальными свойствами вызовет революцию в индустрии производства материалов. Исследователи смогут разрабатывать структуры, не встречающиеся ранее в природе, получать новые биоматериалы и биоаналоги. Области приложений:

- наноструктурированные металлы, сплавы, керамика и полимеры строго определенных форм без механической обработки;
- улучшение печати за счет применения наночастиц, обеспечивающих наилучшие свойства как красителей, так и пигментов;
- карбиды с вязкими и гальваническими покрытиями и покрытия для режущих инструментов;
- новые стандарты для измерений в наномасштабе;
- наноконструирование микросхем с высоким уровнем интегральности и функциональности и др.

Нанoeлектроника и компьютерная технология. Ассоциация полупроводниковой промышленности США (SIA) разработала программу непрерывного улучшения в области миниатюризации, быстродействия и уменьшения мощности для устройств обработки информации — сенсоров приема сигналов, логических устройств обработки, запоминающих устройств, дисплеев и коммуникационного оборудования. По проекту SIA к 2014 г. планируется достижение 0,1 мкм-структур, т. е. почти полностью наноструктурированных устройств. Проект завершится с появлением настоящих наноструктурированных приборов, потому что неизвестны пока принципы, технологии и пути соединения элементов в систему. Другими потенциальными направлениями прорыва являются:

- наноструктурные микропроцессоры, что продолжает тенденцию к понижению энергозатрат и стоимости в пересчете на вход и улучшает эффективность компьютеров в миллионы раз;

- коммуникационное оборудование с более высокой передающей частотой и более полной утилизацией оптического спектра для обеспечения по крайней мере десятикратного увеличения полосы пропускания с последующим использованием в бизнесе, образовании, индустрии развлечений и обороне;
- легкие запоминающие устройства с емкостями порядка мультитерабитных, в тысячи раз превосходящих современные;
- интегральные наносенсорные устройства минимального размера, веса и энергопотребления, способные собирать, обрабатывать и передавать огромное количество данных.

Потенциальными областями применения нанoeлектроники являются также станции виртуальной реальности для целей индивидуального обучения (и развлечений); вычислительные мощности, достаточные для дистанционного управления военным и гражданским транспортом; коммуникационные системы, избавляющие от необходимости ежедневной явки на работу и других деловых поездок в период значительного подорожания топлива.

Медицина и здоровье. Жизненные системы управляются молекулярными взаимодействиями, реализуемыми на уровне наномасштаба. Разносторонние исследования в области медицины и здоровья будут стимулировать развитие нанобиотехнологий. Молекулярные строительные блоки жизни — протеины, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы и их небιологические имитаторы — являются примерами материалов, обладающих уникальными свойствами, определяемыми их наномасштабными размерами и структурой.

Анализ результатов функционирования приборов и систем, полученных с помощью нанотехнологий, позволяет надеяться, что современный процесс программирования генома и расшифровка генного кода могут быть осуществлены значительно более эффективно.

Расширение наших возможностей в сфере определения индивидуального набора генов вызовет революционный переворот в диагностике и терапии. Наряду с разработкой оптимальной дозировки лекарств, нанотехнологии могут обеспечить новые формулы и пути доставки лекарств, сильно расширяя их терапевтический потенциал.

Откроются новые перспективы для базовых исследований биологии и патологии клетки, что позволит охарактеризовать химические и механические свойства клеток (включая такие процессы, как деление и передвижение) и изучить свойства выделенных молекул. В результате контроля наноструктур будут создаваться биосовместимые материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Такие искусственные неорганические и органические наноматериалы можно вводить в клетку в качестве потенциально активных компонентов или в качестве нейтральных для использования в диагностике.

Возрастание вычислительных мощностей позволит описать макромолекулярные сетки в реальном окружении. Моделирование такого типа станет существенным для развития биосовместимых имплантантов и при создании новых лекарств.

Потенциальные области применения включают:

- быстрое, более качественное проектирование генома, что приведет к революции в диагностике и терапии;
- использование дистанционных и вживляемых устройств, повышающее эффективность и снижающее стоимость услуг всего здравоохранения;
- разработку новых составов и способов введения лекарств, способствующих расширению их терапевтического потенциала и обеспечению доставки новых типов лекарств к ранее недостижимым участкам организма;
- повышение надежности стойких к отторжению искусственных тканей и органов;
- создание устройств для улучшения зрения и слуха;
- разработку сенсорных систем, обнаруживающих возникновение заболевания в организме, что в конечном итоге сместит акценты здравоохранения от лечения к профилактике.

Аэронавтика и исследование космического пространства. Жесткие ограничения на топливо для подъема полезной нагрузки на земную орбиту и за ее пределы, как и желание увеличить дальность полетов, вынуждает систематически уменьшать размеры, вес и энергопотребление полезной нагрузки. Использование новых наноструктурных материалов и приборов на их основе позволит решить многие вопросы при проектировании и производстве легких, высокопрочных и термостойких материалов для самолетов, ракет, космических станций и межпланетных исследовательских зондов.

Потенциальные приложения основаны на разработке:

- маломощных, радиационно-защищенных, высокопроизводительных компьютеров;
- нанооборудования для микроспутников;
- авиационной электроники на базе наноструктурированных сенсоров;
- теплозащитных и износостойких наноструктурных покрытий.

Окружающая среда и энергетика. Нанотехнологии значительно повысят эффективность использования, хранение и производства энергии. Они могут служить для решения проблем контроля за окружающей средой, ограничения интенсивности излучения широкого ряда источников и развития новых «зеленых» технологий, сводящих к минимуму нежелательные выбросы побочных продуктов.

Этот потенциал можно проиллюстрировать на примере нескольких технологий, которые уже использовали наноструктурирование, но не развивали дальше новые возможности наномасштаба:

- долгосрочные исследовательские программы по применению кристаллических материалов в качестве носителей катализаторов для обеспечения химической индустрии катализаторами с контролируемыми размерами пор в интервале порядка 1 нм (их использование ныне является основой индустрии с оборотом более 30 млрд долл. в год);
- открытие упорядоченных мезопористых материалов, вырабатываемых нефтяной промышленностью, с размерами пор в интервале 10–100 нм, широко используемых для удаления ультратонких загрязнений;

- упрочненные полимерные наноматериалы, которые могут заменить металлические компоненты в автомобильной промышленности;
- производство экологически чистых, износостойких шин за счет замены сажи в шинах наночастицами неорганических глин и полимеров.

Потенциальными направлениями технологического прорыва являются также использование нанороботов и разведывательных систем для работы в окружающей среде и с ядерными отходами; применение наночистот для разделения изотопов в производстве ядерного топлива, наножидкостей для повышения эффективности охлаждения ядерных реакторов, нанопорошков для обеззараживания и компьютерного моделирования в наномасштабе с целью решения вопросов ядерной безопасности.

Биотехнология и сельское хозяйство. Молекулярные строительные блоки организмов (белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы и их небелковые имитаторы) являются примерами материалов, которые обладают уникальными свойствами, определяемыми их наномасштабными размерами и структурой. Биосинтез и биотехнологии представляют собой совершенно новые пути разработки химических веществ и фармацевтических продуктов. Соединение биологических структурных блоков для создания синтетических материалов и приборов позволит комбинировать биологические функции с другими желательными свойствами материалов. Имитация биологических систем вызовет появление новой важной области исследований для нескольких научных дисциплин.

В развитие сельского хозяйства также могут внести свой вклад достижения наноэлектроники:

- сконструированные на молекулярном уровне биоразрушаемые химикаты для питания растений и защиты от насекомых;
- улучшение генофонда животных и растений;
- снабжение генами и лекарствами животных;
- тестирование ДНК, основанное на наномасштабах тестовых технологий.

Государственная безопасность. Самыми важными областями применения наноструктур в обороне являются:

- информационное доминирование с помощью прогрессивной наноэлектроники;
- более доступные и эффективные тренировки на базе изолированных систем виртуальной реальности, основанных на наноструктурной электронике;
- использование автоматики и робототехники для компенсации сокращения личного состава армии, уменьшения риска при маневрах и улучшения эксплуатационных характеристик транспорта. Так, например, несколько тысяч фунтов может быть сброшено с беспилотного бомбардировщика, при этом полетная дальность и маневренность бомбардировщика могут быть значительно увеличены без необходимости учитывать ограничения пилота на ускорение; в результате повышается эффективность боевых действий;

- достижение более высоких эксплуатационных качеств (меньший вес, более высокая прочность), требуемых для оружейных платформ, с одновременным снижением аварийности и стоимости обслуживания;
- конструктивное улучшение систем, используемых для управления и контроля за нераспространением ядерного оружия;
- комбинированные нано- и микромеханические приборы контроля систем ядерной защиты.

Другие потенциальные области применения. Нанонаука и нанотехнология могут принести пользу и другим правительственным учреждениям, обеспечивая разработку:

- более легкого и безопасного оборудования для транспортных систем;
- систем измерения, контроля и нейтрализации загрязнителей в устройствах очистки;
- совершенных методов криминалистики;
- высококачественной печати и гравировки защищенных от подделки документов и валюты.

Наука и образование. Успехи в нанотехнологии, в свою очередь, способствуют прогрессу во многих научных дисциплинах: физике, химии, биологии, материаловедении, математике и технологии. Динамика междисциплинарных исследований укрепит связи между представителями разных дисциплин, вызовет появление новых областей знаний. Междисциплинарная природа науки нанотехнологии требует изменения методов обучения и подготовки студентов и профессионалов в этих областях.

Вряд ли даже такая страна, как США, сможет быть единоличным лидером во всех этих направлениях. Достигнутые западными странами успехи весьма впечатляющи. Пока мы рассуждаем о проблемах, которые могут возникнуть при переходе в микроэлектронике к 3D-технологиям, компания BeSang Inc (США) 6 апреля 2006 г. объявила о начале разработки первой в мире нанопамати по трехмерной архитектуре (3D memory technology). Как утверждают ее представители, проект разрабатывается ими совместно с учеными из Колледжа наноразмерных наук и инженерии из Университета Олбани. Трехлетняя программа стоимостью 1,1 млн долл. направлена на разработку и промышленное изготовление трехмерной кремниевой памяти, подложка с соответствующей матрицей приведена на рис. 1.32.

Наша точка зрения по поводу магистральных путей развития нанотехнологии озвучена на I Всероссийском совещании ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий, по результатам которого опубликована Белая книга по нанотехнологии [44].

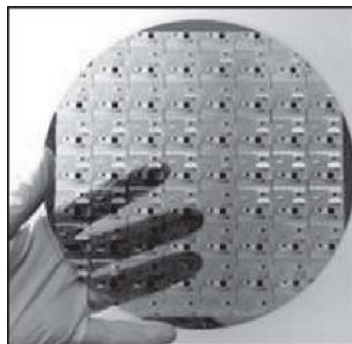


Рис. 1.32. Подложка с матрицей 3D-чипов. Источник: <http://www.eetimes.com/default.asp>

В частности, мы полагаем необходимым дополнить все вышесказанное следующими направлениями.

Нанозлектроника и компьютерная технология. Ожидаются успехи в области миниатюризации, быстродействия и уменьшения мощности для устройств обработки информации — сенсоров приема сигналов, логических устройств обработки, запоминающих устройств, дисплеев и коммуникационного оборудования. Показательными являются достижения в области накопителей информации на магнитных носителях. Можно создать системы, изменяющие свое электрическое сопротивление под воздействием магнитного поля. Этот эффект, называемый магниторезистивностью, используется для детектирования магнитных полей, подобных тем, что представляют собой магнитные биты информации в компьютерных жестких дисках. За последние 10 лет, когда был обнаружен эффект гигантского магнитосопротивления, эта нанотехнология полностью вытеснила старые производства головок для компьютерных дисков. Новая считывающая головка расширила объем памяти с 1 до 20 Гбит. ГМР (гигантская магниторезистивность) — это энергонезависимая магнитная память. Так как ГМР-эффект защищен от радиационных повреждений, эти блоки памяти будут иметь важное значение в космосе и в обороне. В головке на спиновом затворе, использующей ГМР, медный слой (прокладка) имеет толщину 2 нм, а ГМР-прокалывающий слой — 2,5 нм.

Развитие нанозлектроники приведет к созданию наноструктурированных микропроцессоров, коммуникационного оборудования с более высокой передающей частотой, запоминающих устройств большой емкости (порядка мультитерабитных) и малого веса, интегральных наносенсорных устройств минимального размера, веса и энергопотребления. Лазер с вертикальным резонансным селективным эмиттером используется для волоконной связи, оптических датчиков, кодирующих устройств, дальномеров. Продолжаются разработки:

- наноструктурированных микропроцессоров;
- коммуникационного оборудования с более высокой передающей частотой и более полной утилизацией оптического спектра;
- интегральных наносенсорных устройств минимального размера, веса, энергопотребления.

Методы исследования наночастиц, наноструктур и нанокompозитов и их аппаратурное обеспечение. Последние достижения в области нанотехнологий стали возможными в связи с появлением в руках исследователей набора аналитических методов расшифровки тонкой структуры наночастиц, локального химического анализа и компьютерных программ, обеспечивающих пространственную трансляцию изображения наблюдаемых процессов.

Спектроскопические методы. Последние достижения в области сверхбыстрых физических и химических процессов привели к созданию фемтосекундных спектрометров. Основные задачи проводимых этими методами исследований — установление механизмов физико-химических процессов, протекающих в фемто- (субпикосекундных) масштабах времени, когерентных внутримолекулярных процессов и реакций, развитие фемтосекундной нанофотоники, фемтохимии единичных молекул. Сочетание фемтосекундной

спектхронографии и атомно-силовой микроскопии позволяет расшифровать структуру наночастиц и изменение структуры при агрегации (например, при золь–гель-переходах).

Фемтосекундная спектроскопия позволяет исследовать фазовые превращения при неравномерном прогреве электронной, спиновой и фоновой подсистем поверхности нанокмпозитов. В исследованиях объемов и толщин наночастиц большого значения приобретают методы комбинационного рассеяния: фурье-спектроскопия, рамановская спектроскопия, оже-спектроскопия.

Для этих исследований применяются также методы мессбауэровской, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии и малоугловой абсорбции. С их помощью могут быть исследоваться локальная структура атомов в аморфных и кристаллических средах, структура, размер и морфология наночастиц и нанопленок.

Электронная и атомно-силовая микроскопия. В последнее время успешно применяются аналитические методы электронной микроскопии высокого разрешения, позволяющие изучать наночастицы размеров 1–10 нм. Приборы данного уровня производят компании FEI Philips (США, Голландия, Чехия), Shimadzu и JEOL (Япония). Электронный микроскоп высокого разрешения HREM TECHNAI 20 с разрешением 1,4 Å стоит 4 млн долл. Министерство энергетики США (DOE) привлекло партнеров для разработки микроскопа, который может фокусироваться на частицах размером в $1/2$ Å (половина атома водорода). Визуализация таких сверхмалых объектов — важный шаг в эволюции инструментария для нанотехнологии. Изображение атомов, полученное на его прототипе, показано на рис. 1.33.

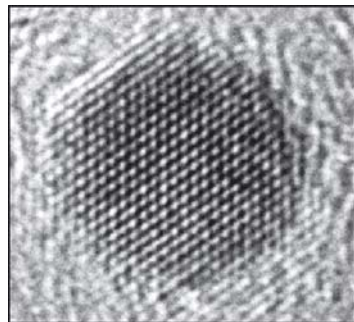


Рис. 1.33. Изображение атомной структуры. Источник: <http://itua.info>

К просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) могут быть отнесены: ПЭМ темного поля, электронная дифракция, микродифракция.

С помощью сканирующей туннельной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии ближнего поля и магнитно-силовой микроскопии могут быть исследованы структура поверхности на атомном уровне, доменная структура, поверхностные сверхструктуры и дефекты, атомные и молекулярные переходы, химический анализ тонких пленок, слоистых структур, исследование дислокаций и планарные нарушения. К наиболее интересным приборным центрам можно отнести нанотехнологические установки ЛУЧ-1 и ЛУЧ-2 производства Института нанотехнологий Международного фонда конверсии (стоимость 3 млн долл.). Они работают в режиме сканирующего туннельного микроскопа и ориентированы на структурные исследования наночастиц (рис. 1.34). Пример формирования нанообъектов для записи и считывания информации на установке ЛУЧ-1 показан на рис. 1.35.

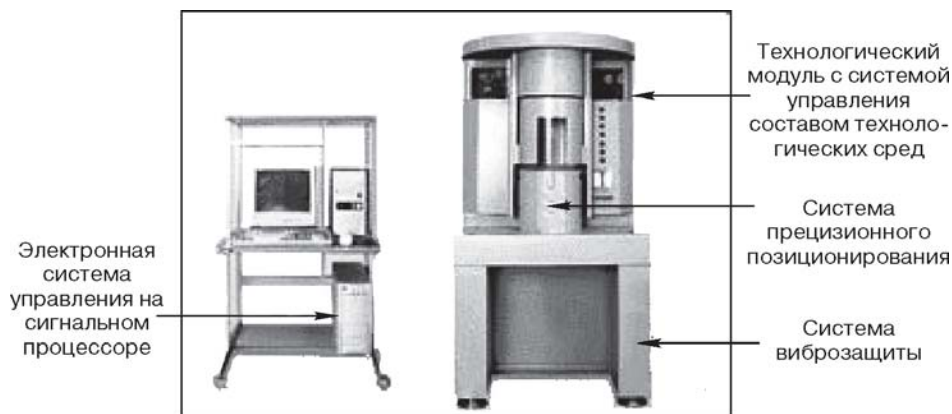


Рис. 1.34. Установка ЛУЧ-1.

Источник: http://chipnews.gaw.ru/html.cgi/arhiv/01_10/1.htm

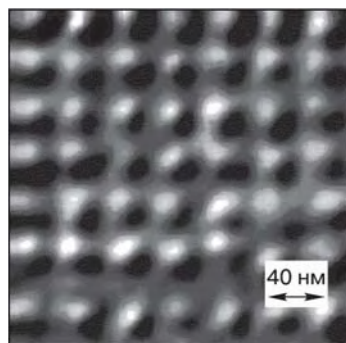


Рис. 1.35. Формирование нанообъектов для записи и считывания информации на установке ЛУЧ 1. http://chipnews.gaw.ru/html.cgi/arhiv/01_10/1.htm

Электронно-зондовый микроанализ. Локальное распределение элементов в нанокompозитах может быть определено с помощью рентгеновских сканирующих микроанализаторов. При сочетании электронной микроскопии и энергодисперсионных анализаторов определяют химический состав и структурные особенности частиц на молекулярном и атомном уровнях, фазовые переходы и пространственное распределение компонентов. Ранее в стране единично изготавливались приборы MAP-1 и MAP-3 производства Красногорского оптико-механического завода. Ведущими по этому направлению центрами в мире в настоящее время являются Cameca (Франция) и Shimadzu (Япония).

Рентгеновские дифракционные методы исследования. Дифракционные системы для рентгеноструктурного исследования наночастиц широко используются во многих лабораториях. Сюда следует отнести все современные методики монокристалльного и порошкового рентгенодифракционного исследования, включая низко- и высокотемпературные исследования, изучение распределения электронной плотности в молекулах и кристаллах, температурные исследования динамики кристаллов. Ведущие лаборатории оснащены автоматическими диффрактометрами с низко- и высокотемпературными приставками. На рис. 1.36 и 1.37 приведены фотографии автоматических диффрактометров Bruker AXS и Endeavor. Отечественные аналоги монокристалльных и порошковых диффрактометров ранее изготавливались НПО «Буревестник» (Санкт-Петербург).

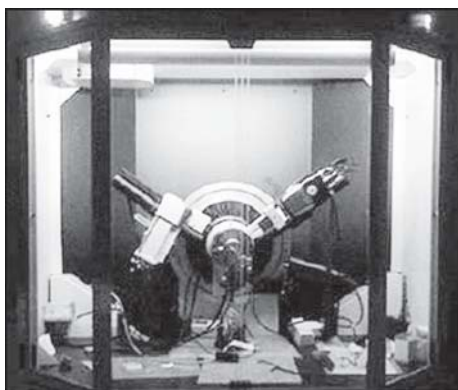


Рис. 1.36. Дифрактометр фирмы Bruker AXS (Германия)



Рис. 1.37. Дифрактометр Endeavor

Согласно некоторым прогнозам, нанотехнология позволит создавать практически любые изделия — от искусственных органов человека, до вычислительных машин сверхвысокой производительности. Особенно это касается вторжения в область биологии, биофизики и биотехнологии — современная биотехнология рассматривается как первый этап становления и развития нанотехнологии. При изучении некристаллизуемых биомолекулярных структур, отдельных биоорганических молекул весьма перспективно использование фемтосекундных рентгеновских импульсов для визуализации биомолекул, для расшифровки последовательности (секвентирования) повторяющихся нуклеотидов в ДНК.

Комплексное оборудование для исследования различных нанообъектов — от индивидуальных наночастиц и нанокластеров до макрообъектов с внутренней наноструктурой — производит фирма FEI. Выпускаемое ею оборудование совмещает самые последние достижения в инструментальной области, применяющей ионные и электронные пучки. Сверхтонкий ионный пучок оперирует наночастицей, вплоть до разрезания ее на фрагменты, а сверхтонкий электронный пучок исследует образовавшиеся фрагменты. Созданный фирмой исследовательский комплекс Strata DB 235M (рис. 1.38) позволяет проводить изучение и анализ широкого спектра объектов в трех измерениях, включая металлы, сплавы, полимеры, керамики, пластмассы и латексы. Совмещение техники фокусированного ионного пучка (FIB) с растровым электронным микроскопом в одном приборе расширяет сферу его применения и позволяет получать информацию об объектах, которая ранее была недоступной, за счет их модификации *in situ* осаждением или удалением материала. FIB-техника дает возможность увидеть подповерхностную границу раздела защитного слоя на основе молибдена на никелевом сплаве. Путем травления с помощью FIB создается точное и резко очерченное углубление без сглаживания структуры границы, что обеспечивает возможность ее четкой визуализации (рис. 1.39).

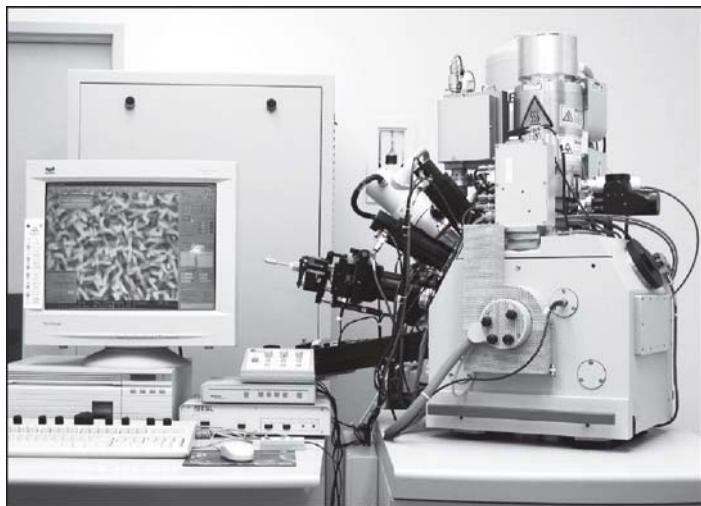


Рис. 1.38. Исследовательский комплекс Strata DB 235M

Интересны и впечатляющи перспективы нанотехнологии в военном деле и разработке новых видов вооружения [56]. Сама возможность военного использования нанотехнологии и наноматериалов не только была осознана, но и хорошо описана в сатирических произведениях польского фантаста Станислава Лема еще в 1983 г., многие идеи и сюжеты целых произведений которого были непосредственно почерпнуты из концепции молекулярных нанотехнологий.

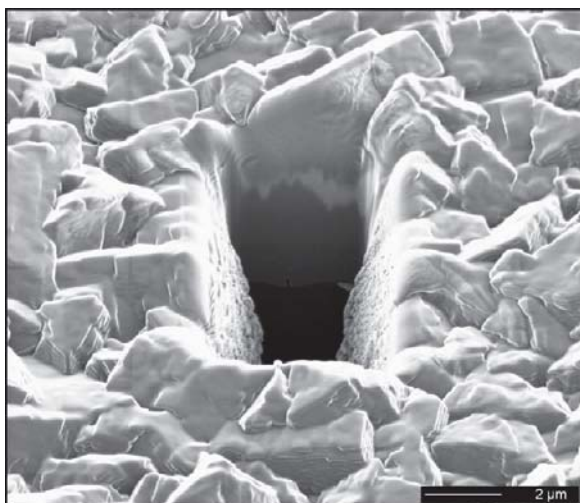


Рис. 1.39. Подповерхностная граница раздела защитного слоя на основе молибдена на никелевом сплаве

Проблему развития и применения военных нанотехнологий можно разделить на две составляющие:

- возможности использования нанотехнологии в военных целях;
- превентивный контроль над вооружением и нанотехнологическими видами оружия.

В первую очередь следует упомянуть новые (особенно композиционные) материалы — нанокompозиты и композиты с нанопримесями — для повышения прочности, термостабильности, химической стойкости, облегчения конструкций в авиа- и ракетостроении. Нанотехнологии могут принципиально изменить классическую технику бронирования и средств защиты (например, очень легкие и прочные костюмы из так называемых легкобронированных материалов). Нановолокнистые материалы можно использовать для создания покрытий, поглощающих или отражающих излучение заданной частоты с целью защиты от лазерного или микроволнового излучения. Производство более легких и прочных наноматериалов будет способствовать созданию обычных типов стрелкового и ствольного оружия с большей дальностью и скорострельностью стрельбы. Это относится и к ракетам, самолетам и другим летательным аппаратам.

Возможно, в ближайшем будущем данные достижения позволят вообще отказаться от применения металла в производстве стрелкового оружия любых типов, а также при изготовлении пуль, что потребует усиления контроля за их производством и распределением. Будут запущены в промышленное производство принципиально новые типы легкого оружия, использующего электромагнитное излучение. На рис. 1.40 приведена фотография разработанного и подготовленного к промышленному применению лазерного пистолета, созданного в Военно-инженерной академии им. Ф. Э. Дзержинского.

Нанотехнологии обещают дальнейшую миниатюризацию приборов и устройств электроники; создание принципиально новых устройств; разработку более быстродействующих миниатюрных компьютеров; новых типов волноводов, фильтров, переходных устройств, ячеек памяти; создание вычислительных комплексов, предназначенных для осуществления стратегического планирования или решения боевых и управленческих задач и даже компьютеров, интеллект которых будет приближаться к человеческому; разработку различной миниатюрной робототехники для военных целей, в том числе микророботов в качестве средств наблюдения и разведки, детектирования химических и биологических объектов, систем связи и управления и создания локальных помех для радиосвязи и т. п., уничтожения установок и важных узлов противника.

Нанотехнологии позволят создать различные системы для регулирования и повышения физических и интеллектуальных боевых показателей военнослужащих путем непосредственного введения (имплантации) датчиков в организм человека.



Рис. 1.40. Лазерный пистолет, созданный в 80-е гг. XX века в Военно-инженерной академии им. Ф. Э. Дзержинского. Хранится в музее Академии

Не менее важна разработка систем моделирования зарядов, в том числе ядерного оружия, любой степени мощности. Кроме того, появляется возможность с помощью мощных компьютеров изучать процессы коррозии и естественного старения ядерного оружия при его длительном хранении.

Молекулярные нанотехнологии можно использовать не только для производства и эксплуатации военной техники традиционного типа, но и для создания новых средств и методов ведения боевых действий, особенно различных роботов разнообразного назначения, в различных средах (в космосе, атмосфере, воде и на суше).

Важнейшей областью военного применения нанотехнологий является проблема превентивного контроля над вооружениями, включая нанотехнологическое, химическое и биологическое оружие. Основное внимание в этом отношении уделяется разработке и созданию разнообразных датчиков как диагностического, так и контролирующего действия и их установка на различных роботосистемах.

США уделяют значительное внимание созданию нового боевого костюма, превращающего каждого американского солдата в самостоятельную боевую единицу. Этой разработкой занимается Институт армейских нанотехнологий (ISN), специально созданный при Массачусетском технологическом институте в Бостоне. Защитный слой костюма меняет свои свойства в зависимости от различных воздействий механического характера. Наночастицы сама сможет распознавать состояние солдата и лечить его. Форма, например, будет превращаться в медицинскую шину, если будет повреждена голова или шея солдата; перетягивать рану, сужаясь, чтобы уменьшить потерю крови; наконец, материал, примыкающий непосредственно к ране, будет выделять медикаменты в строго определенных количествах и через нужные промежутки времени. Вакцина будет выделяться при химической угрозе, вся ткань костюма будет обладать антибактериальными свойствами. Форма, чтобы понять состояние бойца, будет периодически проверять его состояние, анализируя кровь и пот. Микролаборатория для этого уже изобретена: микроскопический насос, работающий на батарейках, не только берет кровь у солдата, но и проводит необходимый химический анализ, немедленно выявляя наличие тех или иных молекул — свидетельств химических и биологических атак. Батарейки для микролаборатории изобретены учеными ISN. Размером они с рисовое зернышко и работают на основе нановирусов. Для бесконтактного введения лекарств ученые разработали ультразвуковую технологию: наночастицы в определенном месте генерирует ультразвук, и проницаемость кожи повышается, делая в ней микроканалы, через которые лекарства вводятся в организм.

Пuls, давление, температуру солдата определяют микроскопические датчики в костюме, данные передаются врачу, который находится в сотнях километров от места боевых действий. Тот дает исполнительным системам костюма команду произвести необходимые инъекции. Внешние системы костюма предупредят солдата о химической или биологической атаке, реальной угрозе с воздуха или из-под воды, если он находится в акватории.

Приказы начальства универсальному солдату будут приходить, отображаясь на защитном стекле его шлема, которое превратится в род дисплея,

заменяющий бинокль и прибор ночного видения. В рюкзаке за спиной солдата разместится аппаратура глобальной системы позиционирования, которая не позволит ему заблудиться даже в самой сложной местности.

Солдат в таком костюме (рис. 1.41) превращается в аналог средневекового рыцаря (на новом витке спирали развития), который был в свое время самодостаточной боевой единицей, но мог объединяться с такими же боевыми единицами. Впрочем, в свое время Александр Невский неплохо объединил ораву подобных единиц на Чудском озере, английские лучники (простые крестьяне, но с хорошими луками) при Азенкуре отправили к Создателю весь цвет французского рыцарства, потеряв при этом около сотни человек. Появление огнестрельного оружия покончило с самодостаточностью рыцарства раз и навсегда. То же самое будет и с этими костюмами, но не сразу.

В США уже объявили о замене в будущем традиционных солдат нанороботами, среди которых первоочередное значение придается именно микроскопическим, с перспективой перехода на наноскопические.

Например, беспилотные летательные аппараты (БПЛА) разбросают тысячи мельчайших наносенсоров на территории противника, которые все об этом противнике выведывают. Другой пример: сброшенное с БПЛА облако микроскопических нанороботов само ищет цели, облепляет их, проникая в незащищенные места, и синхронно подрывается. Объемный взрыв сжигает системы управления, уничтожает все живое в защищенных бомбоубежищах. Объектом подрыва может быть и танковая колонна, и эскадрилья самолетов и бомбоубежище с мирными жителями. На рис. 1.42 приведено фото малогабаритного



Рис. 1.41. Прообраз боевого костюма

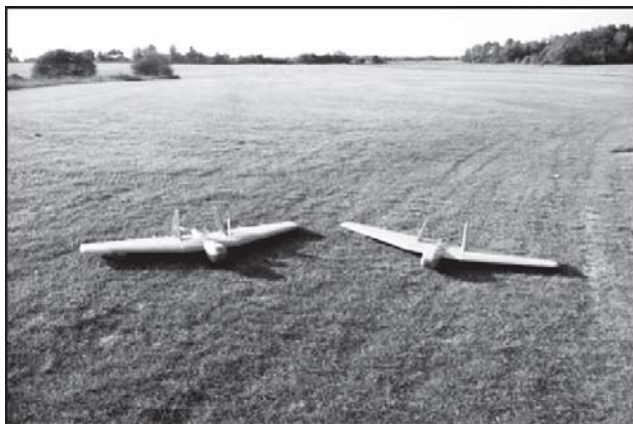


Рис. 1.42. Беспилотный летательный аппарат БПЛА Т-3



Рис. 1.43. Беспилотный вертолет «Хаски»

БПЛА Т-3, разработанного НТЦ «РИССА», применяемого для видеонаблюдения в дневное и ночное время, проведения аэрофотосъемки, для использования в качестве носителя ретранслятора радиосигналов. На рис. 1.43 показан БПЛА «Хаски» — легкий вертолет, разработанный компанией KVAND, для решения широкого круга практических задач: мониторинга территорий и объектов, ведения поисковых работ, геологической разведки, аэросъемки местности либо выполнения авиационных химических работ.

Нанотехнологии планируется применять не только для средств атаки, но и для обеспечения защиты. Возможно создание краски, которая будет затягивать мелкие пробоины в металле, менять цвет, например, боевой машины пехоты в зависимости от местности, а в дальнейшем вообще сможет делать ее невидимой (весь вопрос в том — в каком диапазоне, потому что весь диапазон электромагнитных волн охватить невозможно, что и продемонстрировало в Сербии «устаревшее» советское оружие, прекрасно фиксировавшее и уничтожавшее американские самолеты-невидимки «Стелс»). С помощью нанотехнологий можно управлять безэкипажной боевой техникой на расстоянии либо в автоматическом режиме при нарушении связи, чтобы не сделать всю эту технику грудой дорогого железа. Сегодня идут работы над созданием управляемого снаряда для мортир и гаубиц.

Западные «гуманные» ученые уверяют, что можно создать устройство размером с мельчайшее насекомое, способное находить незащищенных людей и впрыскивать им яд. Для достижения результата достаточно 100 нг — это всего одна сотая объема микроустройства, а чтобы убить все человечество, достаточно 50 млрд доз. Они вполне уместятся в небольшом контейнере. Учитывая это, многие компании, причастные к нанотехнологиям, совершенствуют системы защиты от химического и биологического оружия: от перчаток, которые не пропускают токсичные вещества, до специальных кремов, уменьшающих токсичность элементов, попавших на кожу солдата. Однако опаснее химического и биологического оружия станут невидимые виды вооружения.

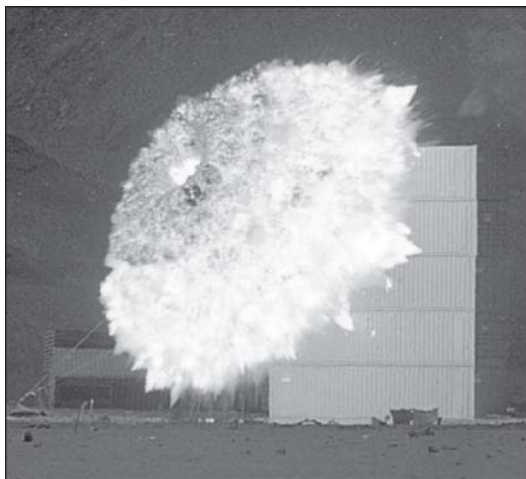


Рис. 1.44. Американская термобарическая бомба

Они возможны благодаря наносборке и молекулярному конструированию. Такие нанороботы вообще могут уничтожить биосферу Земли, используя ее как строительный материал для собственного воспроизводства.

В реальности ситуация с «наногонкой» такова: более 50 государств инвестируют в нанотехнологии более 12 млрд долл. Прежде всего это США, государства Евросоюза, Япония и Китай. Россия, по сути, в эту гонку только вступает, имея дефицит кадров, оборудования и финансирования. Но результаты уже есть. Российские специалисты провели ряд системных исследований и разработали некоторые ключевые технологии военной робототехники. Это позволило создать экспериментальные и действующие образцы роботизированных систем и комплексов военного назначения, например безэкипажные мобильные боевые и обеспечивающие робототехнические комплексы (одно из ключевых и перспективных направлений развития средств вооруженной борьбы). Исследования проводятся в рамках комплексной целевой программы. Роботизированными комплексами различного назначения планируется оснастить мотострелковые и танковые соединения сухопутных войск. В итоге сократится численность боевых расчетов, снизится неблагоприятное влияние человеческого фактора в боевых условиях.

Разумеется, военные всех стран говорят о том, что уже стало открытой информацией и не является государственной тайной. Что же делается в закрытых исследовательских и внедренческих организациях, мы не узнаем еще очень долго. Предполагается, что главным свойством нанооружия является невозможность применения против него любой защиты, кроме нанозащиты. Масштаб исследований и рост числа полуфантастических проектов сдерживаются лишь гипотетической опасностью: пока неизвестна токсичность наноматериалов.

Американцы уже применили свою термобарическую бомбу (рис. 1.44) против боевиков Талибана, и с очевидным успехом.



Рис. 1.45. ТОС-1 «Буратино»

Есть, безусловно, опасность и геополитическая: страна, первой освоившая и выпускающая оружие во всем нанодиапазоне, приобретет огромную военную силу, которой мало кто сможет противостоять. Мощность нанофабрик в отличие от ядерного комплекса может расти не по дням, а по часам. Миллионы военных боевых устройств будут выпускаться за считанные часы. И неприятель не сможет узнать об этом даже с помощью изощренной технической и электронной разведки. Баланс сил может измениться мгновенно. И пожалуй, главная опасность: вдруг кто-то не удержится от искушения вновь попробовать завладеть миром в одиночку. Этим «кто-то» не обязательно будет государство, это могут быть и отдельные группы людей (те же террористы или тоталитарные секты).

Парадоксально, но многие ученые больше всего опасаются как раз именно положительного эффекта от своих разработок. Прежде всего потому, что уже сейчас нанотехнологии активнее всего применяются для создания новейших видов вооружений, например таких, как испытанная в прошлом году новейшая российская термобарическая бомба, получившая прозвище «папа всех бомб». И хорошо, что она у нас есть, это прекрасный сдерживающий фактор.

К числу устройств, использующих, и весьма эффективно, передовые нанотехнологии, относится и тяжелая огнеметная система ТОС-1 «Буратино», фотография которой приведена на рис. 1.45. ТОС-1 — прекрасный пример использования термобарических и объемно-детонирующих боеприпасов. Система разработана в составе боевой машины с неуправляемыми реактивными снарядами и транспортно-боевой машины в конце 1970-х годов конструкторским бюро ГУП «Омский завод транспортного машиностроения» (конструктор — А. А. Морев) совместно с ОАО «Мотовилихинские заводы» и до сих пор не имеет равных в мире. В настоящее время существует 2 варианта тяжелой огнеметной системы. Первый вариант боевой машины массой 42 т оснащался пакетом из 24 труб-направляющих для реактивных снарядов, второй, ТОС-1 («Буратино», масса 46 т) с увеличенным боекомплектom — пакетом из 30 труб-

направляющих. Система предназначена для поражения живой силы противника на открытой местности и в сооружениях, а также его легкобронированной техники и транспортных средств в ходе непосредственной поддержки мотострелковых и танковых подразделений в наступательном и оборонительном бою с помощью реактивных снарядов с боевыми частями термобарического, зажигательного и другого вида действия [57], но изготовлена, к сожалению, небольшой партией.

Не остается в стороне и Запад. Ученые из Университета Миссури–Колумбии создали по заказу Пентагона новый вид взрывчатого вещества — нанотермит, состоящий из порошка наноштырей оксида меди и наночастиц алюминия. При взрыве этот нанотермит порождает ураганную взрывную волну, распространяющуюся со скоростью, в три раза превышающей скорость звука. Теперь же ученые озабочены другой проблемой: как сделать так, чтобы их разработки не попали в руки террористов? У террористов есть деньги, а главный и единственный принцип рыночной экономики потребления — извлечение максимальной прибыли при минимальных затратах. Все, что нельзя купить за большие деньги, можно купить за очень большие.

Эрик Дрекслер и Крис Феникс, выступили в журнале *Nanotechnology* с предупреждением, что развитие науки положит конец эпохе ядерного сдерживания и спровоцирует новые войны, как региональные, так и глобальные. «Важнейший вопрос: стабилизирующее или, напротив, дестабилизирующее воздействие окажут нанотехнологии на военно-политическую ситуацию в мире? Есть достаточно популярная точка зрения, согласно которой именно ядерное вооружение предотвратило крупномасштабные войны во второй половине XX в. Основу ядерной стабильности принято сводить к нескольким главным факторам «сдерживания», самый очевидный из которых — тотальные разрушения вследствие всеобщей ядерной войны. Однако нанотехнологическое оружие очень не похоже на ядерное. Глобальная нанотехнологическая война, в принципе, может оказаться столь же разрушительной на коротком временном интервале, однако негативные последствия (радиоактивные выбросы и загрязнения) в этом случае окажутся несравненно меньше. Все это делает нанотехнологическую гонку вооружений менее стабильной. Если нанотехнологии не будут жестко контролироваться, то число нанотехнологических наций в мире может значительно превысить число ядерных держав, увеличивая риск регионального конфликта» [58].

Контрольные вопросы к главе 1

1. В чем отличие научного метода познания мира от схоластического?
2. В чем заключаются основные принципы научного мировоззрения?
3. Как можно трактовать наноразмерное состояние вещества?
4. Насколько применимы в нанотехнологии методы и подходы классической или квантовой физики?
5. Что такое «NBIC-конвергенция»? Сформулируйте ее основные постулаты.

6. Какие основные проблемы с физической точки зрения стоят перед нанотехнологией?
7. Какие основные проблемы с химической точки зрения стоят перед нанотехнологией?
8. Опишите принцип действия одноэлектронного «механического» транзистора.
9. Почему в нанотехнологии существуют проблемы масштабирования?
10. Можно ли установить взаимосвязь между размером частицы и ее реакционной способностью?
11. Чем может быть объяснена высокая каталитическая активность металлических наноразмерных частиц?
12. Сформулируйте принципы модели Линдемана, описывающей зависимость температуры плавления частицы от ее размера.
13. Как можно определить границы нанотехнологии: с помощью размерного фактора или на основе каких-либо других подходов?
14. Что такое «метаматериал»?
15. Что такое «механосинтез» с точки зрения нанотехнологии?
16. Что такое «сверхкритические флюидные технологии»?
17. Какие сферы нашей жизни могут быть улучшены с помощью нанотехнологии?
18. В каких областях нанотехнологии могут быть достигнуты наиболее значительные практические результаты в Российской Федерации?
19. Какие нанотехнологии предполагается использовать при создании боевого костюма пехоты?
20. Что такое «объемный вакуумный взрыв» и на каких нанотехнологических эффектах основано его действие?

КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

2.1. Проблема размерных эффектов

Одной из важнейших (если не самой важной), но вполне предсказуемых и ожидаемых проблем нанотехнологии и нанонауки является существование так называемых наноразмерных эффектов. Корни этого явления прослеживаются в традиционной микротехнологии, и суть его заключается в том, что для каждой структуры или явления характерны некие минимальные линейные размеры, с превышением которых эти эффекты перестают проявляться. В более мягкой форме это явление известно под названием законов подобия, заключающихся в том, что механическое уменьшение геометрических размеров какого-либо объекта в n раз (n — масштабный коэффициент) неадекватно изменяет различные параметры и характеристики этого объекта. Например, при изменении геометрических размеров с масштабным коэффициентом $1/n$ полевого транзистора с МОП-структурой (металл–оксид–полупроводник) напряжение питания, емкость и ток изменятся как $1/n$, а вот мощность рассеяния по другой зависимости — как $1/n^2$, энергия переключения — $1/n^3$, плотность упаковки — n^2 , ток на единицу площади поверхности — n , плотность рассеиваемой мощности останется постоянной. При уменьшении размеров транзистора в 10 раз его характеристики соответственно улучшатся, а вот плотность тока возрастет в 10 раз, возникнут эффекты «электронного ветра» и электромиграции.

При переходе в наноразмерную область размерные эффекты приобретают особое значение, так как именно в наноразмерной области может наблюдаться качественное изменение свойств материала. Хороший урок в этом отношении дает Природа: простой и совершенно необразованный паук производит наноразмерную по толщине нить паутины, которая прекрасно удерживает просто гигантских по сравнению с ней насекомых и прочность которой существенно превосходит прочность материалов, созданных весьма образованными людьми.

Установление влияния размера частиц на их химическую активность — другая ключевая проблема нанохимии. В связи с этим размерные эффекты в химии можно определить как явления, выражающиеся в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от числа атомов или молекул в частице вещества. Понятная на интуитивном уровне функциональная связь «состав — свойство» заменяется на непривычную «размер — свойство» или «число атомов — свойство». Это требует определенной ломки сложившихся научных представлений. Размер получаемых в экспериментах наночастиц трудно регулировать и воспроизводить, обычно он опре-

деляется способом синтеза, что ограничивает возможности анализа влияния размера частицы на ее реакционную способность. Существует определенная периодичность изменения химических и физических свойств наночастиц в зависимости от формы и способа организации, числа атомов в ней, поэтому можно сказать, что возникают еще новые связи: «форма наночастицы — свойство» и «структура наночастицы — свойство». Поэтому предпринимаются попытки создать электронные и геометрические таблицы кластеров и наночастиц металлов по аналогии с Периодической таблицей Д. И. Менделеева. На примере атомов натрия показано, что частицы Na_3 , Na_9 и Na_{19} являются одновалентными, а галогеноподобные кластеры Na_7 и Na_{17} обладают повышенной активностью. Наименьшую активность имеют частицы с закрытыми электронными оболочками Na_2 , Na_8 , Na_{18} . Приведенная аналогия для небольших кластеров, когда изменение свойств определяется электронной структурой, позволяет ожидать в реакциях с подобными частицами возникновения новых химических явлений. Для кластеров натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаружено явление периодичности в стабильности частиц. При наличии в частице более 1500 атомов Na преобладает геометрическая упаковка в закрытые оболочки, подобные инертным газам. Отмечено, что размер частиц, содержащих десятки тысяч атомов, может по-разному влиять на их активность. В первом случае определяющее значение имеет электронная структура каждого кластера, во втором — строение геометрической оболочки частицы. В реальных частицах электронная и геометрическая структуры связаны, и рассмотрение их влияния по отдельности не всегда возможно.

С проблемой установления зависимости химических свойств от размера участвующих в реакции частиц тесно связано выявление закономерностей образования наноразмерных твердых фаз в процессах кристаллизации. При взаимодействии атомов в газовой, жидкой фазе или при соударении с поверхностью вначале образуются небольшие кластеры, которые могут укрупняться и превращаться в нанокристалл. В жидкой фазе такие образования сопровождаются кристаллизацией и приводят к формированию твердой фазы, при этом четкая граница между фазами отсутствует. Вопрос о том, сколько атомов того или иного элемента необходимо для самопроизвольного возникновения кристаллического зародыша, инициирующего образование наноструктуры, изучен недостаточно [59].

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и с уменьшением размера частиц их доля увеличивается. Соответственно, возрастает и вклад поверхностных атомов в энергию всей системы. Отсюда возникает ряд термодинамических следствий, например зависимость температуры плавления наночастиц от их размера, а также изменение температуры полиморфных превращений, повышение растворимости, сдвиг химического равновесия. Эксперименты и теоретические исследования термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры, и для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступают вещества, находя-

щиеся в компактном состоянии. Установлено также, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом металл–неметалл. Это явление имеет место при размере частиц диаметром не более 1–2 нм и тоже может отражаться на реакционной способности системы. На активность частиц влияют и межатомные расстояния. Для наночастиц возможно протекание таких реакций, которые исключены для микро- и макросистем. Весьма исчерпывающая формулировка дана Г. Б. Сергеевым: «Размерные эффекты в химии выражаются в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества» [59]. Отмечается даже наличие некоторой периодичности в изменении химических и физических свойств наночастиц в зависимости от числа составляющих их атомов. С точки зрения теоретического анализа, на реакционную способность и активность наночастиц может влиять электронная структура каждого кластера или строение геометрической оболочки частицы, но, поскольку в реальной частице они неразделимы, выделить их отдельно весьма затруднительно.

Многие свойства материалов, такие как магнитные, оптические и электрические, являются следствием коллективных взаимодействий в твердом теле и не могут сохраняться при переходе от объемного макроматериала к наноматериалу. В этом случае свойства веществ не могут быть объяснены только увеличением их удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов без учета квантово-размерных эффектов. Примерами могут служить такие явления, как образование квантовых точек в случае, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с дебройлевской длиной волны электрона, переход ферромагнитных материалов в суперпарамагнитное состояние. Размерный эффект проявляется даже в таких свойствах веществ, как их каталитическая активность или реакционная способность: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение удельной активности, т. е. активности, отнесенной к одному атому металла. Как правило, этот эффект особенно ярко выражен у кластеров.

В обычных макротелах число атомов на поверхности тела невелико по сравнению с их числом в его объеме, поэтому все физические свойства тела определяются физическими свойствами объемного образца, хотя многочисленными исследованиями установлено, что свойства поверхности твердого тела существенно отличаются от свойств объемного образца.

Особенность тонких пленок состоит в том, что у них объем, занимаемый поверхностными атомными или молекулярными слоями, вполне сопоставим с объемом самой пленки. Ее можно рассматривать как особую двумерную систему, свойства которой определяются исключительно свойствами поверхностного слоя. Так, при диаметре наночастиц примерно 100 нм на поверхности оказывается около 10% атомов, а при диаметре 10 нм уже половина атомов (~50%). В таком случае понятия поверхности и объема условны. Исследования фазового состава наноразмерных систем показали, что он может отличаться от фазового состава этих же веществ, находящихся в массивном состоянии. Свойства многих наноматериалов становятся зависимыми от способа получения, что делает проблематичным установление основных закономерностей, обусловленных влиянием размера частиц на их физико-химические свойства.

При диаметре частицы порядка 1,0–1,5 нм она практически представляет собой поверхность, поэтому свойства ее совершенно уникальны. При диспергировании резко возрастает активность вещества в твердом состоянии и скорость физико-химического взаимодействия с окружающей средой (скорость такого взаимодействия всегда пропорциональна величине поверхности). Чем выше дисперсность вещества, тем быстрее оно растворяется и тем быстрее протекают твердотельные реакции, например при взрывах. Ярким примером является фрактальный клубок, взрывная способность которого, по оценкам его исследователей, приближается к взрывчатой способности лучших порохов. Фрактальный клубок вообще является довольно специфическим объектом даже для наномира. По плотности вещества — это газ, но как связанное состояние вещества он может проявлять свойства и жидкости, и твердого тела. Как система из нанометровых частиц фрактальный клубок обладает большой поверхностной энергией, поскольку заметная доля находящихся в нем молекул находится на поверхности частиц.

Известно, что движение электрических зарядов в проводнике с идеальной кристаллической решеткой должно происходить без эффектов рассеяния, т. е. в условиях сверхпроводимости. Такая идеальная кристаллическая решетка, свободная от примесей и дефектов, является недостижимой абстракцией. Кроме того, при температурах, отличных от абсолютного нуля, в решетке всегда существуют тепловые колебания, называемые фононами. Под действием приложенного электрического поля электрон или дырка, движущиеся с дрейфовой скоростью V , претерпевают рассеяние на фононах, примесях и дефектах решетки каждые t секунд на расстоянии L , называемом средней длиной свободного пробега:

$$L = Vt. \quad (2.1)$$

Эффект, описываемый этой формулой, называется внутризонным рассеянием, так как носитель заряда остается в результате рассеяния в той же энергетической зоне (в валентной — в случае дырок, в зоне проводимости — для электронов). Значение средней длины свободного пробега сильно зависит от содержания примесей, и в обычных металлах оно лежит в диапазоне единиц, максимум десятков, нанометров. В очень чистых образцах L , конечно, будет намного больше. Чем чище и более структурированное образец, тем больше длина свободного пробега. Сопротивление поликристаллического проводника или полупроводника, состоящего из микрокристаллов с размерами, намного превышающими длину свободного пробега, похоже на сопротивление сети соединенных между собой резисторов, но когда размеры микрокристаллов приближаются или становятся меньше длины свободного пробега, сопротивление преимущественно определяется рассеянием на границах зерен и определяется совершенно другими законами.

Различные типы дефектов решетки могут прервать поступательное движение электрона проводимости и ограничить таким образом длину свободного пробега. Примерами нульмерных дефектов могут служить отсутствующие атомы (вакансии) и дополнительные атомы, расположенные между обычными положениями в решетке, называемые междоузельными. Краевая дислокация

является примером одномерного дефекта, который можно представить как край лишней полуплоскости атомов в решетке. Распространенные двумерные дефекты — это границы зерен, двойников, дефекты упаковки, свободные поверхности. Пустое пространство, называемое порой, кластер вакансий, зародыш другой фазы, микротрещина могут служить примерами трехмерных дефектов. Все эти дефекты вызывают рассеяние электронов и ограничивают электропроводность. Многие наноструктуры слишком малы для того, чтобы у них присутствовали внутренние дефекты и внутри такая наночастица является сверхпроводящей, но наличие межзеренных границ портит всю картину.

Еще один размерный эффект возникает из-за легирования полупроводников. Для обычных концентраций доноров от 10^{14} до 10^{16} см^{-3} в квантовой точке размером 100 нм в среднем будет находиться от 10^{-1} до 10^3 электронов проводимости. Нижний предел в 10^{-1} электронов на точку означает, что такой электрон будет находиться в одной квантовой точке из десяти. Еще меньшие (со стороной куба 10 нм) квантовые точки будут иметь в среднем один электрон при концентрациях примеси 10^{18} см^{-3} , а для концентрации 10^{14} см^{-3} присутствие электрона будет очень маловероятным. Такие квантовые структуры обычно характеризуются очень малыми значениями концентрации электронов, которые могли бы участвовать в переносе тока. Это приводит к явлениям одноэлектронного туннелирования и кулоновской блокады.

Существуют некоторые критические размеры поперечного сечения волновода, при выходе за которые электромагнитная волна заданной частоты уже не сможет распространяться по волноводу. Для МОП-транзистора длина канала, определяемая пробивным напряжением и рядом других факторов, не может быть меньше 100 нм, для функционирования прибора с зарядовой связью необходимо, чтобы число электронов в зарядовом пакете было не меньше 100. Обнаружилось существование так называемой молекулярной шкалы, четко определяющей границу между размером естественной природной единицы — атома — и размерами локальной области (начиная примерно с 1000 атомов), для которой описание макроскопических физических явлений перестает быть справедливым.

Для микротехнологии давно известны фундаментальные физические ограничения, связанные с квантовыми законами. Из принципа неопределенности Гейзенберга следует, что любое физическое измерение (операция), выполненное за время Δt , должно приводить к изменению энергии ΔE , причем

$$\Delta E \geq h/\Delta t, \quad (2.2)$$

где h — постоянная Планка, равная $1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с/рад. Эта энергия выделяется в виде тепла, величина же рассеиваемой за время измерения мощности определяется выражением:

$$W = \Delta E / \Delta t \geq h/(\Delta t)^2, \quad (2.3)$$

что можно рассматривать, как нижний предел мощности, рассеиваемой за одну операцию. Из этого следует, что минимальная энергия переключения на одну операцию имеет величину порядка 10^{-25} Дж. Это до сих пор вселяло оптимизм в микротехнологов, но в нанотехнологии уже не все так благоприятно.

Принято различать внутренний (или собственный) наноразмерный эффект, связанный с изменениями в химических и физических свойствах частицы, и внешний, являющийся размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта. Внутренний размерный эффект определяется специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате самоорганизации ансамблей. Он может возникать при изменении структуры частицы и локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности влияют на стабилизацию частиц и их реакционную способность. Для небольшого числа атомов реагентов, адсорбированных на поверхности, химическая реакция не может рассматриваться в бесконечном объеме из-за сопоставимости размеров поверхности наночастиц и реагентов. Кинетика реакций в системах с ограниченной геометрией отличается от классической, не учитывающей флуктуации концентрации реагирующих частиц.

Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания числа реагентов. Это обстоятельство приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, сказывается на их разной реакционной способности. Описание кинетики в подобных системах основано на использовании стохастического подхода, который учитывает статистические флуктуации в числе реагирующих частиц. При проведении реакций с участием небольшого числа молекул обычно предполагают, что эти реакции могут быть описаны одинаковой для всех пар реагентов константой скорости. Это предположение работает, когда размер наночастиц по крайней мере на порядок превышает размер взаимодействующих частиц реагентов. Для описания кинетики процессов на поверхности наночастиц используется также метод Монте-Карло.

На физическом поле результатом исследования низкоразмерных систем стало открытие квантового эффекта Холла в двумерном электронном газе, реализация квантовых ям, нитей и точек, что позволило создать полупроводниковые лазеры на гетеропереходах. Открылась возможность конструирования средствами зонной инженерии и инженерии волновых функций наноструктур с электронным спектром и свойствами, позволяющими обнаруживать и изучать новые физические явления [60]. При этом появился ряд проблем: во-первых, получение функционирующего элемента с нанометровыми размерами, во-вторых, обеспечение его коммутации с другими аналогичными элементами, и в-третьих, создание групповых методов обработки, позволяющих получать требуемую структуру сразу на всей поверхности подложки или достаточно большой ее области. Далее просматриваются проблемы перехода к многоуровневым схемам, в дальней перспективе — к объемным, и связанная с этим острейшая проблема теплоотвода.

Как выразился один из величайших физиков Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903): «Бог создал мир, а дьявол создал поверхность». Хотя следует признать, что не так-то уж много исследователей имели дело с истинно чистой, так называемой ювенильной поверхностью (см. разд. 4.2). Как показано в работе [61], при раскалывании твердотельного образца в вакууме порядка 10^{-6} торр (классический способ уверенного получения соответствующей

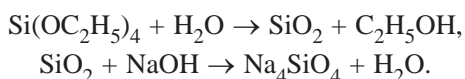
объемному материалу чистой поверхности, не связанный с выращиванием особо чистых пленок или очисткой поверхности различными способами) образующаяся поверхность зарастает загрязнениями примерно через 3 с, а для продления этого времени до 1 часа необходим вакуум порядка 10^{-10} торр, что не так уж часто встречается в исследовательских лабораториях.

Поскольку в объемном образце атомы, расположенные в объеме, находятся в уравновешенном состоянии и экранированы от внешней среды поверхностным слоем, возможно, в наноразмерной структуре доминируют и проявляют себя именно ранее демпфированные объемные свойства материала. При этом свойства наноразмерных структур отличаются от свойств микроразмерных структур так же, как свойства микроразмерных структур отличаются от свойств объемных образцов. Причем это характерно как для упорядоченных кристаллических структур, так и для неупорядоченных.

Большая доля поверхностных атомов приводит к значительному увеличению общей энергии индивидуальных нанообъектов и изменению всех термодинамических функций, что существенным образом влияет на их фазовую устойчивость. Особый интерес представляет взаимодействие электромагнитного излучения оптического и СВЧ-диапазонов с ансамблем, состоящим из наночастиц, в результате которого наблюдаются различные аномальные эффекты. Ряд экспериментальных данных дает основание полагать, что при гомогенном образовании зародыш кристаллической фазы может иметь другой фазовый состав, чем образующийся из него массивный кристалл. Фазовый состав одних и тех же веществ с одинаковым нанометрическим размером может быть разным в зависимости от вклада энергии поверхности раздела в общую энергию образующейся системы. Особую роль этот эффект может играть при получении нанокристаллических пленок и наночастиц, образующихся на поверхности различного рода носителей или в объеме конденсированной фазы.

Характер связи А–В тем более ионный, чем больше разность электроотрицательностей А и В. Введение в цепочку атомов третьего элемента С, чья электроотрицательность отличается от первых двух, приводит к двум эффектам — сопряжения и Миллса–Никсона. Эффект сопряжения приводит к следующему: если связь В–С в цепочке атомов А–В–С более ионна, чем А–В, то в последней возрастает доля ковалентности, эта связь становится короче. Наоборот, если связь В–С более ковалентна, то соседняя связь А–В становится более ионной и длиннее средней. Эффект Миллса–Никсона связан с изменением степени ионности и ковалентности в ответвлениях цепочки атомов. Так или иначе, химическая реакция приводит к образованию нового набора химических связей и, соответственно, ответственных за информационную составляющую активных центров.

Рассмотрим этот фактор на процессах сеткообразования в химических реакциях гидролиза тетраэтоксисилана или при щелочном гидролизе кремнезема. Схематически, не рассматривая многостадийность этих процессов, эти реакции соответствуют следующим превращениям:



Структурообразующей единицей в этих реакциях служит анион ортокремниевой кислоты $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в котором от одной до четырех связей $\text{Si}-\text{O}-$ могут быть связаны с ионами водорода при гидролизе тетраэтоксисилана или ионами щелочного металла при щелочном гидролизе кремнезема. Закономерности образования мономеров, димеров, тримеров и большей сложности ассоциатов (влияние температуры, pH среды, продолжительность реакций и т. д.) могут привести к пониманию процессов формирования относительно устойчивых наночастиц. Химизм процесса может быть представлен несколькими реакциями. Например, при гидролизе тетраэтоксисилана образуются группировки $[\text{SiO}_{3/2}]\text{OH}$, сочетание которых приводит к коалесценции (агрегации):



Образование тримеров происходит или путем последовательного присоединения следующей группировки $[\text{SiO}_{3/2}]\text{OH}$ к димеру или сочетанием трех $[\text{SiO}_{3/2}]\text{OH}$ -групп. Если анион ортокремниевой кислоты связан с ионами натрия, то первым шагом в этом случае будет взаимодействие группировки $[\text{SiO}_{3/2}]\text{ONa}$ с водой и образование $[\text{SiO}_{3/2}]\text{OH}$ с дальнейшей агрегацией по той же схеме, что и в случае гидролиза тетраэтоксисилана. Нельзя исключать из рассмотрения и вероятность существования группировок с оборванными связями у кремния ($-\text{O}-\text{Si}-$) и их непосредственного сочетания с кремнекислородной группировкой.

Рассмотрим более подробно связь $-\text{Si}-\text{OH}$. Электронная структура $\text{Si}-\text{O}-$ в $\text{Si}(\text{OH})_4$ представляет собой совокупность ковалентных $\text{Si}-\text{O}-$ и кратных $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ σ - и π -связей. Ковалентная составляющая представлена двухэлектронными парами неспаренных p -электронов кремния и кислорода. Кратная составляющая представлена спаренными электронами трех атомов, так называемыми трехцентровыми четырехэлектронными связями, причем кратная составляющая распространяется на оба кислорода в связи $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$. Она образуется за счет неподеленных пар электронов атомов кислорода и свободных $3d$ -орбиталей атома кремния. Прочность ковалентной связи всегда выше прочности кратной связи. Еще один фактор необходимо рассматривать при построении модели наночастиц как частиц с уникальными свойствами. Атомы водорода гидроксо-группы, входящие в состав $-\text{Si}-\text{OH}$ -групп, образуют обширные водородные связи с посторонними лигандами $-\text{Si}-\text{OH}\dots\text{L}$. Энергия разрыва водородной связи отражает и различные энергетические изменения во всей системе. Как правило, она составляет 10–35 кДж/моль, но в некоторых случаях может достигать 60–80 кДж/моль. Характеристикой прочности водородной связи обычно служит расстояние между атомами $\text{OH}\dots\text{L}$. Если это расстояние более чем на 0,05 нм короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов O и L , водородная связь считается очень сильной, при меньших значениях — слабой. Отметим еще одну отличительную черту водородных связей. Очень сильная водородная связь с энергией порядка 100 кДж/моль обнаружена в моногидрате гидроксила H_3O_2^- ($\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}^-$) и в моногидрате катиона гидроксония H_5O_2^+ ($\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_3\text{O}^+$) — около 150 кДж/моль. Эти соединения могут быть инициаторами первых стадий образования наночастиц с особыми свойствами в реакциях гидролиза.

Коль скоро этому процессу отвечает образование реакционной границы раздела, часто переменного состава, приповерхностные слои будут играть заметную роль в эффекте дального действия. Величина дального действия и наличие ориентирующего влияния определяется электрической структурой и размерами активных центров. При ряде макроскопических исследований проявляется интегральное дальное действие всех поверхностных сил в целом. В этом случае поверхности твердых тел следует рассматривать как квазиоднородные с некоторой усредненной дефектной структурой. Дальнодействующие процессы обусловлены не только активностью геометрической поверхности твердых тел, но и некоторым приповерхностным слоем, содержащим как поверхностные, так и объемные дефекты. Этот активный приповерхностный слой в зависимости от макроскопических параметров твердого тела (диэлектрическая постоянная) и природы дефектов может распространяться в глубь твердых тел на десятки, сотни и тысячи ангстрем. То есть чрезвычайно тонкий слой поверхности (порядка единиц ангстрем) можно при этом рассматривать как особую поверхностную фазу, которая существует в состоянии термодинамической устойчивости с объемом и обладает своей электронной и кристаллической структурой и свойствами, отличными от свойств объемных материалов.

2.2. Роль информации и информационной составляющей в наномире

Для контролируемого воздействия на нанообъекты необходимо обеспечить не только силовое, но и осмысленное внешнее воздействие на эти объекты и состоящие из них структуры. Подобное воздействие может быть незначительным по энергетическому вкладу, но сложным. Согласно воззрениям школы В. Б. Алесковского, информация и структура представляют собой единое целое, и процесс образования любой структуры есть процесс производства и материализации информации. Измеряя количество информации, можно судить об уровне структурной организации любой системы, поскольку вне вещества информации нигде реализоваться.

И. Р. Пригожин полагал, что при взаимодействии любых объектов каждый из них вследствие такого взаимодействия претерпевает те или иные изменения, а при последующем взаимодействии изменения будут еще более глубокими. Поэтому, обеспечив постоянное взаимодействие и обмен информацией между любыми структурами (не исключая атомы и элементарные частицы), можно добиться постепенного роста упорядоченности любой структуры. Вопрос о том, что такое информация и как атомы и молекулы ею обмениваются, Илья Романович оставил без ответа.

Информацию отождествляют с мерой устраненной неопределенности. Попытаемся понять это определение. Есть некая система, которая может эволюционировать несколькими путями. Пока выбор не сделан, существует неопределенность, что она выберет, но как только выбор пути осуществился, неопределенность снялась, и появилась информация — возникло определенное знание о выбранном пути развития системы. С точки зрения любого естество-

испытателя (химика, физика или биолога), структура любого реального объекта существует вне зависимости от того, интересуется ею кто-либо или нет.

Структуры химических соединений, геологических формаций, атома и атомного ядра, звездных систем и т. д. не обладают «целесообразностью», хотя каждой из них свойственны закономерности и порядок, нами, кстати, далеко не познанный. И возникают эти структуры без вмешательства какого-либо субъекта со стороны, а разнообразие элементов в каждой из них всякий раз особым образом ограничено и тем самым заключает в себе некоторое количество информации, которое можно рассматривать как меру упорядоченности структурных элементов, организованности их в целое. Информация является прежде всего свойством самих материальных объектов, а свойства принадлежат объектам и существуют независимо. Определение информации через разнообразие (строение, структуру, упорядоченность и т. п.) приближает к подлинному отражению действительности [62].

Энтропия, а следовательно, и количество информации по Пригожину, зависит от способа структуризации исходного материала. Объективные основания феномена структурированности природы скрыты от непосредственного восприятия. Критерий количества информации не устанавливает принадлежность той или иной структуры соответствующей ей системе среди других систем одного и того же уровня сложности.

Пригожиным были высказаны идеи о принципиальной разнице между обычным евклидовым пространством и биологическим или физическим пространством. При развитии эмбриона удастся наблюдать последовательные стадии организации биологического пространства, в котором каждый локальный процесс происходит тогда и там, где это позволяет координировать его со всем процессом в целом. Это функциональное, а не геометрическое пространство. Стандартное геометрическое пространство (евклидово) инвариантно относительно параллельных переносов или поворотов.

Биологическое и физическое пространства лишены такой инвариантности. События, протекающие в них, представляют собой процессы, локализованные во времени и пространстве, а не только траектории, соответственно и понятие информации для биологического и евклидова пространств будет разным. Если для евклидова пространства достаточно во многих случаях ограничиться информацией о структуре объекта, то для биологического этого недостаточно [63].

К этому можно добавить, что существует и пространство наномира, со своими особенностями. С точки зрения Алесковского [64], отсутствие в неживой природе твердых соединений постоянного состава и образование в химическом синтезе вместо них твердых растворов (нестехиометрических соединений) означают, что синтез последних связан с транскрипцией и трансляцией информации, характерными для биосинтеза. Он полагал, что, поскольку многоатомные химические индивиды являются обычными продуктами биосинтеза, информация и структура представляют собой одно целое. Организовать — значит внести порядок, создать структуру. Измеряя количество информации, можно определять уровень структурной организации соответствующих объектов, в частности систем, представляющих собой твердые тела, находящиеся в той или иной среде.

Образование структуры, согласно Пригожину, происходит тогда, когда производство энтропии в процессе структурной организации вещества падает до минимума. Он полагал, что как в изолированной, так и открытой динамической системе (если последняя находится в стационарном состоянии) сумма количеств энтропии и информации — величина постоянная. В момент перехода открытой динамической системы в стационарное состояние количество выработанной в ней к этому моменту информации достигает максимума, а энтропия отдается среде. Информация же, по мере того как формируется структура, воплощается в вещество.

Изучение наноразмерного состояния вещества вновь привлекло внимание к различным, не имеющим традиционного объяснения и толкования экспериментально обнаруженным явлениям и эффектам в нано-, микро- и макромире. Все эти явления и эффекты связаны с передачей информации, заключенной либо в структуре вещества, либо в его составе, либо в другой характеристике, на значительные расстояния и при видимом отсутствии силовой компоненты (например, в случае, когда уровень воздействующего сигнала намного меньше величины kT) [65].

Процесс кристаллизации с использованием затравки (метод Чохральского) является ярким примером такого воздействия. Затравка, представляющая собой фрагмент монокристаллической структуры, содержит всю полноту информации об этой структуре и при контакте с расплавом позволяет выращивать из представляющего собой весьма хаотическую структуру расплава структурно упорядоченный объект — булю. При отсутствии затравки процесс кристаллизации происходит на уровне самоорганизации, что позволяет использовать информацию о структуре, содержащуюся в жидких кластерах расплава, имеющих только ближний порядок. В результате итогом является поликристаллический объект, структурно менее высокоорганизованный, чем упорядоченный монокристалл [55, 66–68].

С точки зрения влияния информационной составляющей, наиболее эффективными объектами являются различные физические поля — электромагнитное, акустическое и пр. Эти поля имеют собственную структуру (частота, амплитуда, фаза) и соответствующую структуре информационную составляющую. Воздействуя на реальный объект таким полем, можно инициировать в объекте процессы самоорганизации, что приведет к перестройке объекта в нужном направлении и повышению его иерархического уровня, т. е. к повышению уровня структурной организации. При этом, изменяя характеристики и структуру поля, можно подбирать его параметры с целью достижения резонанса информационной структуры поля и структуры объекта.

Введем понятие информационного поля. Информационное поле — это реальный физический объект на основе полевой структуры различного характера (электромагнитной, акустической, тепловой и т. д.), содержащий в том или ином виде или в той или иной форме явно выраженную или латентную информацию о своей структуре, свойствах или иных параметрах. Содержащаяся в информационном поле информация может в той или иной форме оказывать влияние на объекты, с которыми физическое поле-носитель взаимодействует или контактирует.

Реализован способ активации и структурирования биополимеров внешними электромагнитными полями с магнитной составляющей порядка 10^6 А/м [69]. Применение таких полей позволяет производить структуризацию биополимера, что приводит в свою очередь к повышению степени однородности структуры на молекулярном уровне при минимальных энергетических затратах. Наибольший эффект однородности обрабатываемой структуры на молекулярном уровне достигается в диапазонах частот от 10^3 до 10^6 Гц, при этом достигается регуляция пористости обрабатываемых материалов в пределах от 10% до 90% состава. Авторы связывают достигаемую стабильность уровня однородности структуры с воздействием силовых полей на начальном этапе на верхние иерархические уровни с последующим захватом более глубоких уровней. Подобный подход позволяет формировать наноконпозиционные материалы и неорганические сетчатые гибриды с заданной степенью упорядоченности пористых и сложных матриц и обладает широким спектром возбуждения свойств веществ для резонансного воздействия на электронную структуру материалов, позволяющего управлять процессами структуризации веществ.

Разработана технология генерации непосредственно в объеме полимерной матрицы металлических нанокластеров путем концентрированного воздействия нестационарными локальными электромагнитными полями в электрофизическом реакторе [70]. При этом вокруг наночастиц образуется полимерная оболочка, и возникающая в объеме полимера наночастица структурирует свое молекулярное окружение, что приводит к появлению ближнего порядка (трехмерная «динамическая сшивка» макромолекул). Методами сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа и рентгеновской дифрактометрии были проведены первоначальные исследования генерируемых наночастиц металлов (Al, Fe, Sn, Pb и Cd). Размеры наночастиц составляли от 1 до 5 нм. В итоге получаемый полимерный наноккомпозит содержит наноразмерные частицы одного или нескольких металлов. Генерация, рост, ориентация наночастиц, а при необходимости и формирование упорядоченных нано- и микроструктур из наночастиц происходят под действием внешних электромагнитных полей. Возможно, управление состоянием полимерного наноккомпозита путем варьирования размеров и состава генерированных наночастиц и воздействия локальных магнитных и электрических полей.

Для объяснения принципов воздействия информации, содержащейся в структуре вещества, удобно пользоваться понятиями надмолекулярной (или супрамолекулярной) организацией структуры. Под этим понимают внутреннюю структуру, взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия (образование «связей») между структурными элементами, составляющими макроскопическое полимерное тело. В некоторых случаях это взаимодействие может осуществляться через бесструктурную («аморфную») матрицу. Одним из важнейших следствий концепции надмолекулярной организации полимеров, которое было доказано многочисленными работами отечественных исследователей школы В. А. Каргина (1907–1969), является вывод о том, что механические и другие физические свойства полимеров хотя и зависят в конечном счете от их молекулярного строения, но передаются через надмолекулярную

организацию. На этом принципе фактически строится вся современная физика и механика полимеров и полимерных материалов.

Однако о механизме передачи свойств имеются различные мнения. В надмолекулярной организации различают шкалу масштабов и степень сложности. Со шкалой масштабов связан «геометрический» уровень организации, а со степенью сложности — последовательность уровней как некоторых конструкций из структурных элементов нарастающей сложности. Традиционно различают рентгеновский или электронно-микроскопический и оптический уровни масштабов надмолекулярной организации. Рентгеновский уровень определяется разрешающей способностью методов исследования структуры полимеров и включает диапазон размеров от 0,1 нм (межатомные расстояния в кристаллической решетке) до 100 нм (предел разрешения метода малоуглового рассеяния) [71].

Если речь идет о частицах, тем более наноразмерных, находящихся в среде, то среда равномерно со всех сторон окружает частицу, следовательно, и действие среды на частицу изотропно. Иная картина реализуется в тех случаях, когда наночастица находится на поверхности твердого тела, будь то гладкая поверхность монокристаллов или высокоразвитая поверхность традиционных каталитических носителей. Здесь влияние окружающей среды сильно асимметрично, что не может не сказаться на строении и свойствах частицы. Хорошо организованная поверхность монокристалла оказывает структурирующее действие на растущую на ней наночастицу (эффект репликации); часто первые два слоя атомов, непосредственно примыкающих к поверхности, повторяют ее строение; форма наночастицы на поверхности меняется, чаще всего она становится несферической. Известны примеры, когда конденсация паров металла в одних и тех же условиях на разные типы одного и того же кристалла дает частицы, различающиеся по форме и строению. В вакууме или в равномерно окружающей изотропной среде наночастица принимает сферическую форму, соответствующую минимуму потенциальной энергии. При осаждении на поверхность подложки можно получить частицы как сферической, так и полиэдрической формы. Отличия электронного строения наночастиц от соответствующих компактных металлов состоят в дискретности одноэлектронных уровней энергии наночастицы и статистическом характере их распределения [72].

Предполагается, что освоение процессов реализации информации, содержащейся в структуре вещества, позволит создать химико-информационную технологию, процессы которой будут гармонически включаться в глобальную экосистему, не вредя среде обитания. Использование в процессе синтеза структурной организации не отдельных фрагментов типа «кирпичей», а целых «блоков», содержащих большое количество информации, минимизирует расход энергии. Информация, принадлежащая веществу, характеризует его природу и процессы, в которых оно участвовало. Информацию можно создавать, пользуясь процессами структурообразования [72].

В основу структурно-информационной технологии получения нанопорошков железа положен самоуправляемый синтез наноматериалов, предполагающий полное отсутствие внешнего воздействия на систему после установления

технологического режима, остающегося неизменным вплоть до финальной стадии. Самоуправляемый синтез нанопорошков железа химико-металлургическим методом включает низкотемпературное водородное восстановление наноразмерного гидроксида железа. В результате низкотемпературного водородного восстановления получены наноразмерные порошки α -железа со средним размером частиц около 18–20 нм. Л. В. Коваленко и Г. В. Фолманисом были определены объемные доли фаз, самоорганизующихся в процессе реакции восстановления, а также общего содержания железа, изменяющегося в процессе реакции. Это позволило выявить точки бифуркаций (см. разд. 4.2), отвечающие потере симметрии системы, и определить длительность устойчивого сохранения симметрии наносистемы, а также меру адаптивности системы к сохранению устойчивости симметрии при росте общего содержания железа в системе. Установлена последовательность самосборки новых фаз взамен старых (претерпевших распад) с более высоким кодом устойчивости симметрии в подсистеме Fe_2O_3 – Fe_3O_4 – FeO – Fe . В этом ряду распад предыдущей фазы характеризуется выделением внутренней энергии, достаточной для самосборки устойчивого нанокластера в подсистеме с более высоким кодом устойчивости симметрии подсистемы в последующей фазе. Экспериментально показано, что изученная физико-химическая система при восстановлении наноразмерного оксида железа проявляла квантово-механические свойства [73, 74].

Вопросы соотношения информации и структуры привлекают внимание нового, неожиданно получившего большую популярность научного направления: нано–био–инфо–когно, известного под аббревиатурой NBIC. Предполагается, что в рамках этого направления удастся создать искусственный интеллект, искусственный мозг и разрешить загадки мышления и сознания. Загадка мертвого и живого интересовала еще Э. Шрёдингера. В попытке решить проблему зарождения жизни и связи «мертвого вещества» и «живого» он привел сравнение молекул ДНК с введенным им понятием аperiодического кристалла и впервые попытался объяснить природу возникновения жизни с позиций квантовой механики. Обычный кристалл имеет примитивный вид организации — монотонную повторяемость, т. е. простую трансляцию элементарной ячейки. Шрёдингер задумался над тем, какова же степень сложности симметрии структуры материи, начиная с которой она проявляет признаки жизни. Анализируя строение гигантских молекул — генов, являющихся носителями наследственных признаков живой материи, он исключил периодические содержащие малый объем информации структуры и ввел понятие аperiодического кристалла. Это регулярная, но не монотонно повторяющаяся структура, в которой может быть записан значительно больший объем информации. Генетический код служит алгоритмом, задающим последовательность в расположении атомов и атомных групп в аperiодическом кристалле, в основе которого лежит твердое тело, образующее не подверженное воздействию беспорядочного теплового движения наследственное вещество. Таким образом, чтобы примирить высокую устойчивость носителей наследственности с их малыми размерами и обойти тенденцию к неупорядоченности, охраняемой законами квантовой теории, он ввел понятие аperiодического кристалла [75]. Говоря об атомах и молекулах, из которых состоит ген и в целом геном человеческого

организма, Шрёдингер не указывает на их какие-либо отличия от атомов и молекул неживой материи, что совершенно естественно. И живая, и неживая природа состоят из одних и тех же атомов и молекул и подчиняются одним и тем же законам квантовой механики.

В животном и растительном мире развитие организма определяется физическими законами. Они, в свою очередь, управляют отдельными частицами, из которых оно состоит. Основной механизм, с помощью которого молекулярная биология объясняет передачу и переработку генетической информации, по существу, является петлей обратной связи, т. е. нелинейным механизмом. Дезоксирибонуклеиновая кислота содержит в линейно упорядоченном виде всю информацию, необходимую для синтеза различных основных протеинов, без них невозможно строительство и функционирование клетки [76]. Она участвует в последовательности реакций, в ходе которых вся информация кодируется в виде определенной последовательности различных протеинов, как это показано на рис. 2.1.

Элементарные частицы — электроны, протоны, нейтроны и атомы — в отдельности не определяют наследственность живого организма. Для зарождения живой материи необходима была структурная организация атомов в молекулы белка, ДНК, РНК и т. д. Поэтому формирование организмов сопровождалось усложнением молекулярных структур, а следовательно, увеличением содержащейся в них информации. Можно полагать, что ДНК имеет также механизм ориентации в трехмерном пространстве и обладает информационным полем. Об этом свидетельствует ее структура в виде правозакрученной спирали. Ее возникновение связано с обеспечением самовоспроизведения, т. е. с наследственностью. Обмен информацией между структурными элементами в клетке обеспечил точное последовательное расположение двадцати аминокислот и самосборку ДНК, синтез белков стал управляемым, что сделало клетку живой. Молекула ДНК в процессе эволюции усиливала свое информационное поле и передачу информации к белкам за счет образования РНК, являясь ее матрицей. Это позволило сделать информацию устойчивой. Необратимость роста информации в процессе эволюции клетки и обеспечила формирование универсального генетического кода и определила наследственность многоклеточного организма [77].

В заключение можно сказать, что вопросов здесь намного больше, чем ответов. Само понятие информации в естественных науках требует осмысления и понимания, а проблема трансформации, передачи и усвоения информации еще ждет своих исследователей. При этом совершенно необходимо еще раз отметить, что информация связана с взаимодействием и взаимообменом реальных физических структур и относится к области реального физического мира, а не является философской категорией.

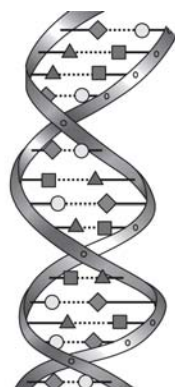


Рис. 2.1. Структура ДНК

2.3. Проблемы невоспроизводимости в нанотехнологии

Рассмотрим вопрос о воспроизводимости получаемых в нанотехнологии структур и объектов. Если в макро- и микротехнологии исследователи имели место в подавляющем большинстве случаев со средними и среднестатистическими величинами, характеризующими тот или иной объект, то в нанотехнологии произошел качественный переход от статистических величин к индивидуальным, характеризующим конкретный, отдельно взятый нанообъект. И если ко всей совокупности нанообъектов (наночастиц, ультрадисперсных частиц и кластеров) вполне закономерно подходить с усредненными характеристиками, то для отдельно взятой наночастицы такой подход неприемлем. Представляется весьма сложным и практически невозможным, например, получать ультрадисперсные частицы с одинаковым числом атомов, одинаковой структурой, одинаковой формой и одинаковым расположением атомов в наночастице. Следовательно, и свойства отдельных наночастиц будут в той или иной степени различными, особенно если речь идет о кластерах с магическим числом атомов. Если в микро- и макромире эти различия нивелировались средними (интегральными) характеристиками вещества, то в наномире каждая частица является отдельно взятым субъектом со своими индивидуальными свойствами.

Наночастицы (биологические, органические, металлоорганические и другие) в большинстве случаев представляют собой некие индивидуальные образования. Даже неорганические наночастицы не являются «вырезанными» из всей решетки вещества и большей частью обладают специфическим строением, не соответствующим классическому описанию. Примером может служить семейство углеродных наночастиц — фуллерены, икосаэдрические графит и алмаз, трубки, конусы и т. п. Необычное строение имеют металлические кластеры, кластеры кластеров, кеплераты, колеса, чешуйчатые структуры, спирали, геликоиды, разнообразные супрамолекулярные структуры и т. п.

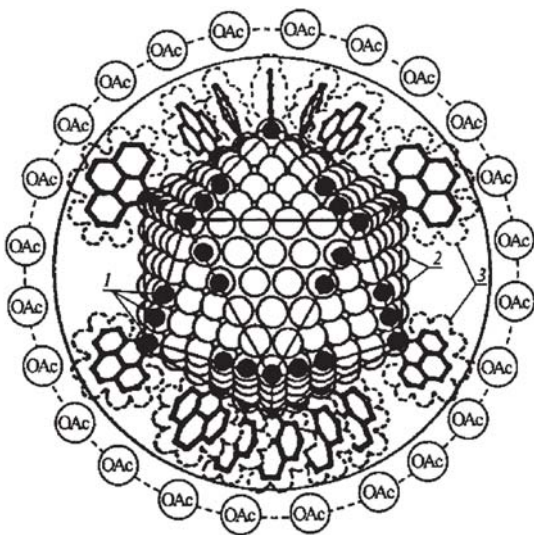
Известны особые формы образования наночастиц углерода — фуллерены, астралены, нанотрубки и т. п. При масс-спектрометрическом исследовании продуктов испарения наночастиц углерода обнаружены стабильные нанообразования общей формулы C_n , где $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, \dots$ Наиболее стабильными из них оказались частицы C_{60} (рис. 2.2) и C_{70} ,

имеющие форму сферы или сфероида. Каркас частицы C_{60} состоит из 12 правильных пятиугольников (пентагонов) и 20 неравносторонних шестиугольников (гексагонов). Все связи в нем можно отнести к двум типам: связи, расположенные по общему ребру шести- и пятиугольных граней с длиной 0,139 нм, и связи, расположенные по общему ребру смежных шестиугольных граней с длиной 0,145 нм. Пентагоны между собой не соединяются. Заметим, что в графите все стороны шестиугольника равны между собой и длина связи в них составляет 0,142 нм.



Рис. 2.2. Фуллерен C_{60}

Рис. 2.3. Идеализированный кластер палладия: 1 — координированные с лигандами атомы Pd; 2 — атомы Pd, доступные для координации молекул растворителя или субстрата; 3 — ван-дер-ваальсовы контуры координированных лигандов



В металлических наноразмерных кластерах наблюдается набор дискретных энергетических уровней в отличие от непрерывных энергетических уровней массивных образцов. Интервал между валентной зоной и зоной проводимости оказывается больше, чем тепловая энергия kT , образуются энергетические щели. В металлическом нанокластере возможно наличие полного магнитного момента для немагнитных атомов. Кластеры рения с числом атомов меньше 20 демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента. Металлический кластер Pd_{561} обладает особыми каталитическими свойствами, а наночастицы с большим или меньшим числом атомов такими свойствами не обладают.

В идеализированной модели кластера Pd_{561} наружный слой металлоостова содержит 252 атома Pd, принципиально способных координировать различные лиганды, но только 60 из них способны расположиться на поверхности металлического ядра. В действительности, гигантский кластер — не индивидуальное вещество строго определенного состава, а набор близких по составу и строению частиц, в большей или меньшей степени приближающийся к идеализированной модели. Имеет место весьма узкое распределение по форме, размеру и составу отдельных кластерных молекул. Идеализированный кластер палладия приведен на рис. 2.3. Первые образцы гигантских кластеров палладия синтезировали, исходя из четырехъядерного кластера палладия, который образуется при взаимодействии ацетата палладия $\text{Pd}_4(\text{CO}_4)(\text{OAc})_4$ и CO. В таких кластерах лиганды OAc и CO легко замещаются на молекулы других мягких оснований — трифенилфосфина, фенантролина, дипиридила.

В отличие от небольших диамагнитных кластеров, содержащих небольшое (до 38) число атомов палладия, гигантские кластеры парамагнитны. Массивный палладий обладает парамагнетизмом, но величина магнитной восприимчивости у гигантских кластеров в 4–5 раз ниже, чем у массивного металла. Их можно трактовать, как пограничную форму.

В связи с этим можно предложить даже новое понятие шкалы наномира. Эта та область размеров частиц, где их индивидуальные свойства являются доминирующими. Выход за пределы этой шкалы означает переход либо в мир элементарных частиц, в котором все атомы одного типа абсолютно одинаковы, как подметил еще Демокрит, либо в микромир и макромир, где начинают действовать усредненные характеристики. Именно в этой довольно узкой области и реализуется особое состояние вещества — наносостояние, а само вещество демонстрирует новое качество и новые свойства.

Наличие дефектов структуры (вакансии, дислокации, внедренные атомы и т. п.) в макроматериалах и микроструктурах неприятно, но не катастрофично, а вот в наночастице они могут кардинально менять ее свойства. Принято считать, например, что не бывает двух абсолютно одинаковых снежинок, которые растут и формируются в естественных условиях примерно по тем же принципам, что и наночастицы. В технологии, особенно в массовом производстве, воспроизводимость связана с понятием выхода годных продуктов и опирается исключительно на среднестатистические величины. При поточном производстве резисторов определенного номинала, к примеру, производится их отбраковка по величине этого самого номинала, воспроизводимого на потоке с некоторым разбросом. И хотя технологический процесс отлажен и максимально «вылизан», тем не менее по номиналу существует разброс и на конечной стадии контроля резисторы разделяются по классам точности (по степени соответствия этому номиналу), а следовательно, и по стоимости. В наномире такой подход неприемлем.

Воспроизводимость в технологии и технике обычно относится не ко всем возможным и контролируемым характеристикам материала или конкретного изделия, а только к значимым и определяющим. Естественно, что и диапазон воспроизводимости зависит от конкретных потребностей и практических соображений. Принято почему-то полагать, что невоспроизводимость является всего лишь следствием наших несовершенных возможностей как в технике и технологии, так и в теоретическом осмыслении окружающего мира. Но если точность контроля за параметрами процессов беспрестанно увеличивать, то можно добиться идеальной воспроизводимости. Общепринятую точку зрения можно сформулировать следующим образом: проблема воспроизводимости является чисто технической задачей, а не фундаментальной научной проблемой, требующей своего особого подхода. Возможно, это следствие имевших место воззрений по поводу того, что человек — царь природы и все ему подвластно. Как выразил в свое время эту парадигму известный селекционер И. В. Мичурин, «мы не можем ждать милостей от природы. Взять их у нее — наша задача!». Действительно, какие уж тут ожидания милостей после того, что мы с этой природой сделали!

В отличие от такой утилитарной и прагматичной точки зрения проблема невоспроизводимости должна рассматриваться как относящаяся к фундаментальным процессам межатомного взаимодействия и анализироваться на основе рассмотрения вещества в процессе формирования твердотельной структуры как нелинейной самоорганизующейся системы. При этом предполагается, что причины невоспроизводимости связаны не только с неточностью

задания технологических параметров, но и с особенностями динамики процессов роста, которые могут быть проанализированы на основе принципов нелинейной динамики. Известно, что характерной особенностью хаотической динамики является неустойчивость и, как следствие, непредсказуемость и невоспроизводимость движения объекта в фазовом пространстве. Это означает, что начальные отклонения с течением времени нарастают, и в итоге малые причины приводят к большим следствиям, причем процесс эволюционного движения под воздействием этих ничтожно малых причин каждый раз происходит по разному сценарию. Чаще всего, эти причины находятся за пределом чувствительности нашей экспериментальной исследовательской аппаратуры. Неустойчивость движения в сочетании с неточностью поддержания параметров технологии и неустраняемыми флуктуациями являются причиной невоспроизводимости структуры и свойств многих синтезируемых веществ, в том числе некристаллических полупроводников, а в некоторых случаях и кристаллических материалов.

Полупроводниковая нанотехнология приборов с самоорганизованными квантовыми точками не смогла шагнуть в массовое производство из-за наличия во многих случаях недостаточной воспроизводимости. Результаты многочисленных исследований, проведенных в различных научных центрах, показали, что причины невоспроизводимости параметров носят фундаментальный характер. В процессе наращивания самоорганизованного ансамбля квантовой точки (операции, необходимой для создания приборных структур) практически для всех полупроводниковых материалов наблюдается изменение состава, плотности и размеров первоначально сформированных квантовых точек из-за взаимодействия материала матрицы с ансамблем квантовой точки. В случае недостаточной стабильности условий осаждения эти кооперативные явления могут приводить к многообразию форм существования наноматериала с разным уровнем самоорганизации (от структурно-совершенного до материала с высокой плотностью протяженных дефектов), что может являться причиной невоспроизводимости оптических и электрических свойств приборных структур. Свойства наноструктур с квантовыми точками во всем их многообразии мало изучены, и отчасти это связано с тем, что до недавнего времени отсутствовали методы, количественно отражающие характер самоорганизации наноматериала с квантовой точкой.

При увеличении точности задания управляющих параметров и начальных условий выше определенного уровня основной и при этом неустраняемой причиной невоспроизводимости становятся флуктуации. К ним относятся неустраняемые полностью ни при каких обстоятельствах тепловые и квантовомеханические флуктуации, а также различные внешние поля и потоки (электромагнитные, гравитационные, нейтринные и др.), от воздействия которых нельзя полностью защитить синтезируемый материал. Поскольку вещество в процессе отвердевания и синтеза неустойчиво, оно становится усилителем этих флуктуаций, т. е. по существу генератором случайных процессов. Сочетание двух указанных факторов (наличие неустраняемых микрофлуктуаций, с одной стороны, и неустойчивости процесса фазового перехода — с другой), видимо, следует считать фундаментальной причиной невоспроизводимости.

Невоспроизводимость возможна еще и потому, что у каждого вещества существует большое число вариантов структуры, особенно если учесть дефекты этой самой структуры (примеси, вакансии, дислокации, сколы и пр.), которые, тем не менее, являются вполне полноправными ее составляющими. Например, структура микрокристаллических и аморфных материалов никогда не повторяется, по крайней мере, на микроуровне. Для них число вариантов структуры очень велико и сравнимо с числом составляющих ее атомов. Для многих веществ существуют различные модификации кристаллической решетки. Кроме того, в зависимости от условий роста в кристаллах возникают различные структурные неоднородности, а также меняется форма растущих кристаллов. Это означает, что существует большое число устойчивых модификаций структуры (с позиций динамики оно может рассматриваться как множественность аттракторов), к которым при тех или иных условиях роста стремится структура вещества. То, какая структура из множества возможных вариантов будет «выбрана», определяется внешними условиями и различными флуктуациями.

Таким образом, флуктуации, неточность задания параметров технологического процесса, неустойчивость динамики роста в связи с наличием разнообразных вариантов структуры приводят к невоспроизводимости. А процесс синтеза вещества, в том числе выращивание неупорядоченных, кристаллических и полупроводниковых структур, неизбежно имеет вероятностный характер. Необходимо принять как объективность, а не проявление нашего временного незнания и неучета каких-либо факторов, следующие обстоятельства:

- идеально точно воспроизвести структуру материала невозможно;
- появление той или иной структуры носит случайный, т. е. вероятностный характер.

В результате переход от ансамблей в фазовом пространстве к индивидуальным траекториям становится невозможным. Статистические понятия перестают быть лишь приближениями к некоторой «объективной истине». Мы сталкиваемся с весьма значимым отклонением от классической теории — предсказуемы только вероятности, а не отдельные события.

Воспроизводимость некоторой практически значимой характеристики в классическом смысле определяется вероятностью синтеза такого материала, у которого эта характеристика имеет величину, попадающую в определенный диапазон. Считается, что если технология «отлажена» хорошо, то максимум вероятностного распределения для этой характеристики совпадает с наилучшей ее величиной для практического использования материала. Воспроизводимость, трактуемая таким образом, представляет собой вероятностную меру. Однако для анализа поведения нелинейной системы, которым описывается процесс синтеза или отвердевания вещества, этот статистический метод, основанный на сравнении средних значений и плотности вероятности, не подходит. Он не позволяет получить информацию о причинах невоспроизводимости и методах ее устранения, не дает информации о динамике системы и факторах, определяющих степень воспроизводимости.

Возможны различные критерии воспроизводимости. Однако все они должны отражать неравновесность и чувствительность системы к окружающей среде. В этом смысле перспективными, вероятно, являются статистико-

динамический и теоретико-информационный подходы, а также критерии, основанные на сравнении с моделями. Следствием динамической неустойчивости процессов роста является существование предела воспроизводимости $\Psi_{\text{пред}}$, определяющего предел точности задания параметров технологии, выше которого повышение точности становится неэффективным. Другими словами, $\Psi_{\text{пред}}$ отвечает пределу неустраимых флуктуации в процессах и может быть получен как предельное значение времени, в течение которого система еще хранит память о начальном состоянии (т. е. предсказуема или воспроизводима) — $\Psi_{\text{макс}}$.

Очевидно, что предел воспроизводимости $\Psi_{\text{пред}}$ не может быть уменьшен. По его значению можно легко определить уровень неустраимых флуктуаций, оценить предел точности задания управляющих параметров технологического процесса. Это позволяет экономить материальные и интеллектуальные ресурсы. Предел воспроизводимости в некотором смысле аналогичен соотношению неопределенностей Гейзенберга. И тот, и другой в физическом смысле означают, что все процессы и формы материи носят вероятностный характер. Соотношение Гейзенберга определяет это для субатомного уровня, а предел воспроизводимости — на уровне коллектива атомов. Оба соотношения отражают два различных уровня проявления одного и того же фундаментального закона природы — существования иерархии неопределенностей.

Для макроскопически больших систем внутренние флуктуации мало важны, а для малых систем они играют существенную роль наряду с внешними воздействиями и тоже являются причиной уменьшения воспроизводимости. Другими словами, чем меньший масштаб рассматривается, тем больше влияние флуктуационных, случайных сил. Если наблюдать за перемещениями одного, двух, трех атомов, то вероятность определить по их поведению динамику системы чрезвычайно мала. При этом они могут находиться в составе большого ансамбля атомов, демонстрирующего когерентное упорядоченное движение, описываемое небольшим числом независимых переменных. Поэтому чем меньше масштаб рассматриваемого процесса, тем меньше шансов построить динамический прогноз, уменьшение размеров системы приводит к уменьшению степени воспроизводимости. Эта ситуация имеет отношение, например, к микроэлектронике, когда области материала микро- и наномасштабов являются элементами (приборами) и выполняют самостоятельные функции. При этом они интегрированы в единое целое, т. е. выполнены в едином объеме материала — подложке. Для таких структур проблема воспроизводимости будет острой и не сможет быть решена «классическими методами». Факт, что невоспроизводимость определяется неустойчивостью хаотической динамики, заставляет весьма скептически оценивать возможности использования традиционных приемов увеличения воспроизводимости, через ужесточение точности задания управляющих параметров. Поэтому здесь необходимы иные подходы, основанные на знании динамических процессов в веществе при его синтезе, отвердевании и кристаллизации. При этом нужно исходить из того, что все процессы роста проходят через стадию пространственно-временного хаоса. Для управления нелинейными хаотическими системами возможно использование нескольких способов: хаотического привода, увеличения внеш-

него шума, стабилизации неустойчивых орбит хаотического аттрактора, ускорения перехода через точку бифуркации.

Выбор конкретного способа должен определяться исходя из целей технологий. Предположим, что необходимо синтезировать материал с развитой аморфной структурой. Для этого управляющий сигнал должен быть сформирован так, чтобы усиливать степень хаотичности структуры и исключать явление перемежаемости в хаотическом режиме, приводящее к образованию макроскопических когерентностей. В любом случае следует иметь в виду, что усилия, направленные на увеличение воспроизводимости, не могут изменить вероятностного, случайного характера образования той или иной структуры. Следует отметить, что возможности методов управления на основе динамики на сегодня ограничены. Это связано с проблемами в проведении эксперимента: трудностями построения модели и выработки управляющих воздействий. В этом смысле наиболее перспективным является использование методов биологической репродукции для улучшения воспроизводимости. Именно эти методы с высокой точностью позволяют воспроизводить самые разнообразные формы, несмотря на существенные помехи со стороны окружающей среды, в основном со стороны родителей и приятелей.

Поэтому надо признать, что проблема воспроизводимости не является чисто технической, а носит в большей степени фундаментальный физический характер. Вероятность и случайность — фундаментальные законы процессов образования структуры твердотельных материалов.

2.4. Проблема измерений в квантовой механике и наномире

Поскольку нанонаука частично является детищем и порождением квантового мира, описываемого квантовой механикой, в качестве нетрадиционной проблемы попробуем рассмотреть так называемую проблему измерения, объединяющую нерешенные концептуальные проблемы квантовой механики. В свое время, на заре квантовой механики, эти проблемы активно дискутировались. Однако по мере того, как позиции квантовой механики и теории относительности становились все более устойчивыми, а на их фундаменте и благодаря им по всему миру выросло уже не одно поколение ученых, интерес к таким дискуссиям почему-то утратился.

Как отметил М. Менский [5], «существует формулировка квантовой механики, в которой не возникает никаких парадоксов и в рамках которой можно ответить на все вопросы, обычно задаваемых физикам. Парадоксы возникают лишь тогда, когда исследователь не удовлетворяется этим «физическим» уровнем теории, когда он ставит такие вопросы, которые в физике ставить не принято, другими словами, когда он берет на себя смелость попытаться выйти за пределы физики. Круг вопросов становится шире. Вот тогда и возникают квантовые парадоксы. Попытки разрешить эти парадоксы могут приводить к удивительным новым концепциям, которые, по меньшей мере, весьма любопытны. Нельзя сказать, что на этом пути достигнут существенный прогресс. Однако красота и смелость возникающей при этом картины квантового

мира невольно заставляют надеяться, что этот путь позволит в конце концов вывести теорию на качественно новый уровень. Одним из таких парадоксов является парадокс Эйнштейна–Подольского–Розена (ЭПР), которому вообще нет аналога в классической физике. Парадокс этот заключается в том, что результаты квантово-механического расчета несовместимы с предположением, что наблюдаемые свойства частиц существовали уже до наблюдения».

Здесь мы очень кратко остановимся на двух понятиях, имеющих отношение к нанотехнологии, — «квантовая информация» и «шрёдингеровский кот». Существует понятие объективной локальной теории, в которой свойства системы (частицы) существуют объективно независимо от измерения, а каждая частица характеризуется некоторыми переменными, возможно, коррелированными для двух частиц, при этом результаты измерения одной частицы не зависят от того, производится ли измерение другой частицы и какой результат дает это измерение. Экспериментально было доказано, что микроскопическим системам не всегда можно приписывать состояния как объективно существующие и независимые от проводимых измерений. Опыты Аспекта над квантовыми объектами демонстрируют «квантовую нелокальность» — измерение, проведенное над одной из частиц, определяет результат измерения над второй частицей, которое проводится в тот же момент времени в другой точке пространства. Два события могут быть разделены пространственно, и тем не менее, одно из них предопределяет второе. Появилась потребность исследовать так называемые запутанные (entangled) частицы. Под запутанными стали понимать квантовые частицы, бывшие некогда в контакте и одновременно подвергшиеся определенному воздействию, а затем разнесенные так, что их непосредственное взаимодействие стало невозможным.

Группа Гизина провела в Женеве подобный эксперимент при пространственном разделении в 10 км и подтвердила эффект. Пары фотонов создавались в нелинейном оптическом кристалле, в котором приходящий от лазера фотон разделялся на два фотона, немного отличающиеся друг от друга длиной волн излучения. Ученые создавали пары запутанных фотонов в Женевском университете, а затем каждый из фотонов направляли по оптоволоконному кабелю в две деревни — Сатиньи (пункт А) и Жюсси (пункт Б), разделенные расстоянием 18 км. Там фотоны попадали в интерферометры и затем в специальные детекторы, регистрирующие единичные фотоны.

Величина корреляции результатов измерений, проведенных в пунктах А и Б, была настолько велика, что авторы предположили возможность существования на расстоянии некоего призрачного действия, распространяющегося со скоростью, превышающей скорость света в 10 000 раз. В этом нет никакой мистики, так как экспериментатор не может управлять результатами измерения (а только их фиксировать), поэтому не может послать сигнал со сверхсветовой скоростью в точку, где расположена вторая частица. Объективная локальная теория и квантовая механика дают разные предсказания для статистики результатов предсказаний.

На фундаменте ЭПР-парадокса удалось разработать приложения квантовой механики, имеющих дело с «квантовой информацией». Эти приложения легли в основу теории квантового компьютера, формулирующейся в терминах

кубита (qubit) (система одновременно может находиться в одном из двух возможных состояний или в суперпозиции этих состояний). Поскольку в квантовой механике возможны суперпозиции состояний, квантовая система с двумя базисными состояниями (кубит) позволяет закодировать в этих состояниях число 0 и 1.

Никакие вычисления не могут предсказать значение, пока оно не измерено. До этого мгновения кубит ведет себя частично как 0 и частично как 1, что в квантовой механике и называется суперпозицией состояний 0 и 1. Иными словами, если в классическом компьютере обрабатывается информация только на основе представления об одном бите информации, который соответствует переходу из состояния 0 в состояние 1 или наоборот, то в квантовом компьютере может перерабатываться информация, исходя из представления о квантовом бите (кубите). При этом возможно, например, осуществлять одновременно четыре логических операции типа $0 + 0 = 0$, $0 + 1 = 1$, $1 + 0 = 1$, $1 + 1 = 2$. Поэтому 5 кубитов соответствуют числу $2^5 = 32$, а 10 кубитов — числу $2^{10} = 1024$. Это позволяет работать с большими числами в виде показательной функции и значительно увеличить скорость обработки информации.

Следовательно, цепочка из n кубитов, каждый из которых находится в одном из этих состояний, позволяет закодировать n -значное двоичное число. Но если каждый из кубитов в цепочке находится в суперпозиции базисных состояний, то состояние всей цепочки кубитов можно описать как суперпозицию из 2^n двоичных чисел длины n . Если теперь совершать с такой цепочкой кубитов последовательность унитарных преобразований, то будет обеспечена обработка информации, записанной в двоичных числах, причем параллельно будут обрабатываться все 2^n вариантов входных данных.

В общем случае квантовая система с N кубитами имеет 2^N нормированных амплитуд. Эволюция этой системы математически описывается так называемым унитарным оператором. Квантовое вычисление состоит в том, что система кубитов приводится в исходное состояние, кодирующее начальные данные, после чего специальным образом организуется эволюция этой системы. Проведенное в нужный момент измерение дает информацию (вероятностную) о результате вычисления. Интерес к квантовым вычислениям во многом определяется тем, что по такой схеме удастся решить (хотя бы теоретически) некоторые задачи, не решаемые на классическом компьютере за приемлемое время.

Для одних задач квантовые алгоритмы пока существуют лишь на бумаге, для других они уже реализованы «в железе». Так, компании ID Quantique и MagiQ Technologies недавно выпустили на рынок свои квантовые продукты: генератор случайных чисел и дистрибьютор секретного ключа (устройство для обмена секретными ключами, которые используются для шифрования сообщений). На рис. 2.4 приведена микрофотография квантовых кубитов, полученных в университете Делфта.

Кубиты-сверхпроводники также могут находиться в двух состояниях сразу, только вот при контакте системы с окружающим миром одно состояние исчезает. Поэтому информационная связь между двумя кубитами (когеренция состояний кубитов) тоже пропадает, и информация, содержащаяся в кубитах,

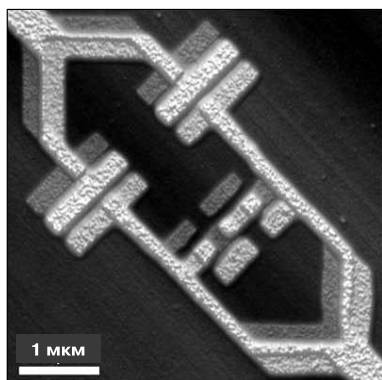


Рис. 2.4. Микрофотография квантовых кубитов. Получено исследовательской группой Ганса Моодж, Университет Делфта. Источник: <http://www.membrana.ru/particle/1901>

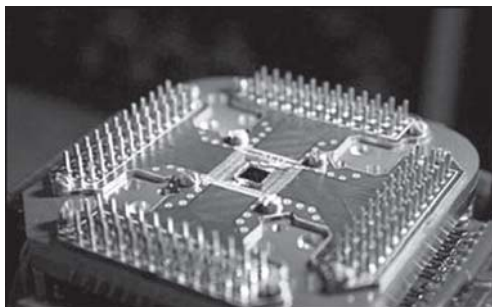


Рис. 2.5. Элемент квантового компьютера. Источник: <http://www.thg.ru/cpu/d-wave-orion/index.html>

теряется. Такой процесс называется декогерентностью; он может быть вызван различными внешними воздействиями, например действием космических лучей. Пока созданы квантовые компьютеры с несколькими кубитами, но маловероятно что с использованием известных методов можно создать компьютеры с более чем 10 кубитами.

Как утверждают исследователи из канадской компании D-Wave, им удалось реализовать шестнадцатикубитный квантовый компьютер, который они назвали Orion. Представители фирмы провели демонстрацию работы этой системы, но не «вживую», а по телемосту из Канады, что вызывает определенные сомнения, с учетом достижений компьютерной графики. Даже если построенный компьютер реален и работает, пока еще не ясно, как будет вести себя система с увеличением числа кубитов. Один из элементов продемонстрированного устройства показан на рис. 2.5.

D-Wave не остановилась на этом. Инженеры компании смогли создать компьютер, используя технологии производства полупроводников и существующие полупроводниковые заводы, не прибегая к помощи оптических схем, квантовых точек, сдерживания лазера или других экзотических технологий производства. D-Wave работает и над второй половиной проблемы, а именно — над инструментами программирования для создания приложений на основе возможностей, которые обещают дать квантовые вычисления.

Материалом в квантовом чипе D-Wave является ниобий, охлажденный до достаточно низкой температуры для перехода в сверхпроводящее состояние. При этом электроны металла формируют куперовские пары, в которых движение одного электрона соответствует равному, но противоположному движению спаренного электрона. Это предотвращает столкновение электронов с неидеальной структурой и появление сопротивления (т. е. электроны могут свободно протекать, без необходимости в дополнительном токе). Когда купе-

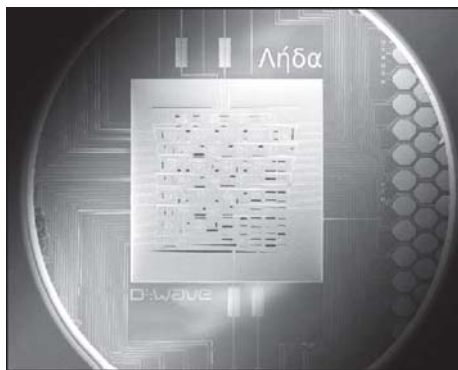


Рис. 2.6. 28-кубитовый чип D-Wave.

Источник: http://www.thg.ru/cpu/d-wave_orion/index.html

ровские пары на чипе входят в переходы Джозефсона (переходы, состоящие из двух сегментов сверхпроводящего ниобия, связанные слабым изолирующим барьером), их можно представить как электроноподобные квазичастицы, которые могут туннельно проходить через изолятор в переходе, эффективно проводя через него ток. Ниобий расположен в виде колец, через эти кольца ток может протекать по часовой стрелке, против нее или смешанно в обоих направлениях, что соответствует состояниям 0, 1 или суперпозиции двух значений в квантовом бите информации (кубите), на которых базируются квантовые вычисления. Чип представляет собой последовательность металлических дорожек на такой же кремниевой подложке, как для любого полупроводникового процесса, но сверху расположены слои металла, разделенные изолятором (рис. 2.6).

В качестве кубитов могут быть использованы различные физические системы, например атомы. Необходимо лишь обеспечить квантовую когерентность огромного числа кубитов и предотвратить (или сделать чрезвычайно малыми) любые неконтролируемые взаимодействия кубитов друг с другом и с окружающей средой. В настоящий момент эти трудности непреодолимы. Чтобы понять идею суперпозиции базисных состояний, Шрёдингер предложил мысленный эксперимент, известный теперь под именем «шрёдингеровского кот».

Распад нестабильной квантовой системы (пусть это будет радиоактивный атом) подчиняется экспоненциальному вероятностному закону. За время, много большее, чем период полураспада, распад заведомо произойдет: атом из состояния $|\Psi_1\rangle$, описывающего нераспавшийся атом, перейдет в состояние $|\Psi_2\rangle$, соответствующее распавшемуся атому и продуктам его распада. В любой же промежуточный момент времени состояние нестабильного атома описывается как суперпозиция всех возможных состояний $C_1|\Psi_1\rangle + C_2|\Psi_2\rangle$ нераспавшегося и распавшегося атома (коэффициент C_1 убывает, а коэффициент C_2 возрастает с течением времени). Это не вызывает удивления, поскольку речь идет об атоме — микроскопической системе, для которой возможны суперпозиции состояний. Предположим, что продукты распада детектируются счетчиком Гейгера, а выход счетчика подключен к реле, которое включает макроскопическое устройство. Для того, чтобы драматизировать ситуацию и тем самым усилить

убедительность рассуждения, Шрёдингер предположил, что атом вместе со счетчиком Гейгера помещен в ящик, где, кроме этого, находится кот, ампула с ядом и устройство, которое может эту ампулу разбить. При распаде атома и срабатывании счетчика включается устройство, разбивающее колбу с ядом, и бедняга кот умирает. По истечении времени, намного превышающего период полураспада атома, кот будет заведомо мертв. Однако в момент времени, сравнимый с периодом полураспада, атом находится в состоянии суперпозиции нераспавшегося и распавшегося атома. Но это значит, что кот в этот момент находится в состоянии суперпозиции живого и мертвого кота!

Налицо противоречие между выводом (о необходимости суперпозиции) и наблюдением, которое вряд ли можно подвергнуть сомнению: кот может быть либо живым, либо мертвым. Но пока ящик не открыт, логика квантовой механики заставляет считать, что система «атом — кот» находится в суперпозиции двух состояний: «нераспавшийся атом — живой кот» и «распавшийся атом — дохлый кот». Парадокс состоит в том, что описание системы зависит от того, открыт ящик или нет.

Следуя обычным правилам квантовой механики, можно прийти к выводу, что суперпозиции должны существовать для сколь угодно больших систем, имеющих сколь угодно много степеней свободы. Поэтому задачу создания и наблюдения суперпозиции различных состояний макроскопических систем формулируют как создание и наблюдение «шрёдингеровских котов». Трудность экспериментальной реализации такого «котятника» состоит в необходимости тщательной изоляции всей системы и ее частей, иначе суперпозиции превращаются в смеси. Экспериментально доказано, что квантовой механике подчиняются мезоскопические системы, и реализация возможна путем использования систем квантовых точек. Следует отметить, что человеческий организм также по многим характеристикам является эффективным компьютером. Для переноса и обработки данных в этом случае применяется ДНК и ее сложная биохимия. ДНК как компонент компьютера имеет ряд преимуществ по сравнению с элементами микро- и нанoeлектроники. Так, ДНК характеризуется чрезвычайно высокой плотностью данных: «биты» ДНК (комплементарные пары оснований) пакуются в цепочке ДНК с расстоянием между парами порядка $1/3$ нм, что равносильно примерно 100 мегабит на дюйм (2,54 см), или порядка терабита на квадратный дюйм. ДНК при этом можно эффективно уплотнить в трех измерениях, что делает ее емкость еще более поразительной. Некоторые ДНК-компьютеры работают, используя ферменты в качестве аппаратного обеспечения, двойную спираль ДНК как устройство для входных данных и несколько коротких молекул ДНК в качестве правил перехода или программного обеспечения.

Калифорнийским инженерам удалось создать наиболее продвинутый на сегодняшний день компьютер, использующий для своих вычислений нити ДНК. Было задействовано 130 коротких синтетических молекул (одно- и двух-цепочечных), что якобы делает новую логическую схему в пять раз производительнее предшественников. Новый биологический компьютер (первый в своем роде или, по крайней мере, первый, перед которым такие задачи были поставлены) способен решать задачи на извлечение квадратных корней. Авторы

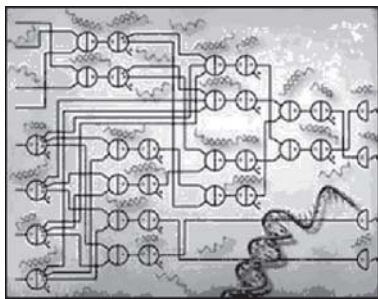


Рис. 2.7. Схема технического решения ДНК компьютера

твором, в котором содержались системы логических вентилях (все взаимодействия были заранее запрограммированы). Результатом вычислений был цвет раствора в пробирке (химические реакции давали флуоресценцию), который преобразовывался в двужначный код, переводимый затем в десятичный ответ. Схема данного технического решения представлена на рис. 2.7. Цепочки ДНК заменяют полевые транзисторы. Определение квадратного корня было выбрано для демонстрации работоспособности принципа и является лишь одним из возможных вариантов задач. Надо отметить — не вполне оперативная технология, поскольку решение одного примера занимает у биологической машины около 10 часов [78].

С целью разработки более продвинутых моделей биовычислительных устройств Эрик Уинфри создал набор инструментов, включающий, в частности, виртуальный конструктор и компилятор. Уникальный компьютер является цепями ДНК в жидкой среде. ДНК обладает важным свойством комплементарности: нити определенных последовательностей способны образовывать друг с другом прочные пары. Если последовательность одной нити точно комплементарна последовательности другой, то соединение получается высокопрочным. Специалисты построили несколько логических контуров, общее число нитей ДНК в которых равно 130. Самый большой контур состоит из 74 нитей. Такой ДНК-компьютер не только может извлекать квадратные корни из чисел вплоть до 15, но и способен выполнять логические операции «ИЛИ» или «И». Предыдущие изыскания в этой сфере столкнулись с проблемой конструирования логических биоэлементов: при усложнении последовательности ДНК-транзисторов эффективность системы резко снижалась, что являлось препятствием для создания более сложных логических цепей на основе нуклеиновых кислот. Так как биохимические реакции проходят не со стопроцентной точностью, в работе компьютеров из ДНК присутствует постоянный шум. Авторы новой работы смогли минимизировать его, «заставляя» свое устройство усиливать сигнал, вероятность которого превышает 80 процентов, а также ингибировать все сигналы, имеющие вероятность ниже 10%. При этом каждый элемент может иметь несколько логических входов и выходов, и их количество фактически не ограничено. Биологи разработали на их основе логические

разработки — Эрик Уинфри и Лулу Цянь из Калифорнийского технологического института. Они создавали свой прибор для исследования принципов передачи и обработки информации в биохимических системах и производства биохимических комплексов, способных на принятие решений». ДНК-компьютер должен был научиться вычислять квадратные корни любого числа меньше 15 и округлять ответ до ближайшего целого числа. Чтобы представлять данные в двоичной системе счисления, были сконструированы четыре нити ДНК. Каждая была добавлена в пробирку с солевым раствором,

элементы «И», «ИЛИ», «НЕ», которые в принципе являются аналогами современных полупроводниковых логических вентилях. Как отмечают ученые, точность этих логических элементов достаточно высока, причем с усложнением архитектуры она не снижается [79].

Весьма оригинальный подход к проблеме измерений в наномире предложен в работе [80]. Процесс измерения (динамическая модель измерений) отображает последовательные сравнения измеряемой величины с мерами. В случаях, когда истинное значение измеряемой величины неизвестно, а каждое сравнение сопряжено с вероятностями ошибок первого и второго рода, исследователь на каждом этапе измерения приходит к одному из четырех решений. Ошибка «первого рода» совершается тогда, когда верная гипотеза «Но» отвергается, ошибка «второго рода» — в том случае, когда гипотеза «Но» принимается, а на самом деле верна альтернативная гипотеза. Возможность принятия одного из двух решений при сравнении конкретного значения с мерой можно сравнить с бифуркацией (раздвоением решения). Таким образом, можно говорить об определенной логике измерений, включающей последовательность бифуркаций и приводящей к построению бесконечномерных стохастических матриц измерений-воздействий. С развитием естественных наук и философии представляется реальным утверждение о неоднозначности истины. В частности, такой подход является следствием введения в науку и технику аппарата нечетких и многозначных логик. Один из примеров такой неоднозначности связан с процедурой распознавания сигнала на фоне шума, в процессе которого возможны четыре логических состояния: истинное обнаружение сигнала; истинное необнаружение; ложное обнаружение и ложное необнаружение сигнала.

Бифуркации в процессе сравнения — источник нарушения симметрии, выявляющий «внутренние дифференциации между частями системы и самой системой, а также между системой и окружающей ее средой» [81]. Фактически последовательность бифуркаций моделирует воздействия окружающей среды, нарушая однородность времени. При этом появляются новые возможности исследования структуры исследуемых объектов. Единство неживых и живых природных объектов проявляется в удивительной способности одинаково реагировать на разнообразные воздействия окружающей среды. Выявление неспецифических реакций живых организмов послужило основой теории стресса [82]. В процессе взаимодействия неизбежны ошибки сравнения, связанные с четырехзначной логикой измерений. Именно эти ошибки, приводящие к удалению от равновесного состояния, делают вещество «зрячим» или «видимым», способным реагировать на изменяющиеся условия окружающей среды. Необходимость измерений объектов микро- и наномира приводит к появлению ряда проблемных вопросов, ответы на которые могут быть получены на основе четырехзначной логики измерений: какую роль играет наблюдатель в квантовых измерениях; кто выбирает или по какому алгоритму выбирается то или иное решение в процессе измерений? Возможно, что «барьер понимания» удастся преодолеть путем использования новых принципов мышления, новой логики, признающей, в частности, что ошибки измерений и вычислений — это не «стихийное бедствие», от последствий которого необходимо

избавляться, но некое конструктивное начало, дающее новое понимание ситуации. Переход к четырехзначной логике может послужить основой для решения таких задач, в которых возможности понимания ограничены [80].

В. Л. Чернышев развивает свои представления на основе принципов четырехзначной логики, когда классические состояния «истинное утверждение» и «истинное отрицание» дополнены двумя новыми состояниями: «ложное отрицание» и «ложное утверждение», и алгоритм выбора решения обусловлен статистическими правилами, которые выражает оператор сравнения. При этом объект измерения характеризуется дискретным распределением вероятности, в частности целым неотрицательным числом (размерностью), а измерительный прибор или окружающая среда — парой действительных чисел (вероятностей ошибок сравнения), заключенных в интервале от нуля до единицы. Таким образом, окружающая среда представляет наблюдателя в процессе измерений, в том числе и квантовых. Статистическое описание, роль которого выполняют матрицы измерений-воздействий, позволяет обнаружить дополнительные (скрытые) параметры, необходимые для возникновения сложности — диссипативных структур (как на нано- и микро-, так и на макроскопическом уровнях). В результате возникает картина, при которой не существование кванта действия с необходимостью приводит к вероятностному описанию явлений микромира, но, наоборот, вероятностное описание предполагает существование кванта действия. При этом квант действия взаимосвязан с отличными от нуля вероятностями ошибок первого и второго рода, характеризующих воздействие окружающей среды. Логические состояния «ложное утверждение» (соответствует вероятности ошибки первого рода) и «ложное отрицание» (соответствует вероятности ошибки второго рода) представляют в этом случае своеобразные объекты физической реальности. Таким образом, в случае существования кванта действия вероятностный характер законов квантовой теории не исчезает полностью даже при переходе к классическим объектам очень большой массы, поскольку при этом не исчезают полностью вероятности ошибок [80].

Квантование воздействий позволяет в качестве результата квантовых измерений рассматривать фигурное число, изменяющееся по определенным алгоритмам. Из одной-единственной точки — фигурного числа в пространстве нулевой размерности — при его измерении в матрице квантовых измерений рождаются новые структуры. Треугольные и четырехугольные числа в соответствующих размерностях представляют модели решеток (гексагональной, квадратной, гранецентрированной кубической и объемно-центрированной кубической), служащих основой кристаллических структур многих химических элементов. Одним из результатов применения четырехзначной логики измерений является выявление роли системы золотых пропорций в образовании новых структур и их классификации. Логарифмирование по основанию, равному золотой пропорции, служит изоморфизмом арифметических прогрессий, характеризующих течение времени, и прогрессий геометрических, определяющих пространственные отношения в моделях объектов окружающего мира. Таким образом, золотые пропорции и обобщенные числа Фибоначчи неразрывно связывают временные и пространственные характеристики в процессе

формирования объектов под воздействием окружающей среды. Продолжением древнегреческого тезиса «сущность вещей выражается числом» может служить современный тезис о том, что окружающая среда выполняет функции активного наблюдателя (измерителя или вычислителя). Счет предметов, так же как измерения, являющийся основой познания окружающего мира, может служить моделью процесса информационного взаимодействия между любым (как живым, так и неживым) объектом с окружающей средой, в которой существуют эти объекты. При построении моделей атомных структур проблемный вопрос связан с неоднозначностью решений. Квантово-механические модели сводятся к линейным уравнениям, в которых нет места неоднозначности атомных структур. Воздействия окружающей среды проявляются в свойствах симметрии объектов, подвергаемых воздействию. В случае квантования этих воздействий элементы, характеризующие порядковым номером, можно классифицировать в зависимости от порядка золотой пропорции, определяющего, с одной стороны, уровень воздействий, а с другой — структуру элемента. Этой цели могут служить матрицы квантовых измерений, на главных диагоналях которых расположены фигурные числа, представляющие собой вершины симплексов — геометрических объектов, не зависящих от условий окружающей среды и характеризующих только размерность пространства [80].

При использовании размерности пространства в качестве переменной вместо координат времени и положения в матрице квантовых измерений появляется возможность исследования структуры объектов, размещенных в конфигурационном пространстве размерностей. Для классификации элементов их порядковые номера по определенному алгоритму, обусловленному квантовыми числовыми последовательностями, располагаются вдали от равновесия (главной диагонали матрицы) так, чтобы были равны вероятности равновесного и неравновесных состояний при одинаковых условиях, характеризующихся порядком золотой пропорции. Чернышев отмечает, что двойственность представления структуры элемента, характеризующегося порядковым номером, проявляется в условиях квантования воздействий. Аналогом неравновесных пространственных структур может служить цепочка: условия измерений — новые результаты — новые условия измерений. Окружающая среда порождает новые результаты — формы, которые, в свою очередь, создают новые условия окружающей среды. Построение комплексов в матрице отражает статистический характер образующихся структур на новом уровне, аналогично тому, как ансамбли траекторий обнаруживают новые свойства по сравнению с отдельными траекториями. Таким образом, реализуется некоторое соотношение между индивидуальным описанием (на уровне траекторий или симплексов) и статистическим описанием (на уровне ансамблей или комплексов в матрице квантовых измерений). Последовательные сравнения измеряемой величины с мерами — это процесс, порождающий корреляции. Начиная с измерения простейших объектов и переходя далее к измерению более сложных, можно наблюдать появление новых корреляций. Многократно наблюдаемая последовательность событий нарушает симметрию и порождает оператор, воздействующий на распределения вероятностей измеряемых величин. При переходе к изучению все более сложных систем именно структурные, информационные аспекты их

поведения и развития выступают на первый план, а динамика создает лишь основу для информационного развития. В микромире картина развития мира становится еще более сложной и более богатой в смысле ее информационного поведения. Соответственно, усложняются структура информационных связей и их влияние на динамические процессы [83].

Измерение — обобщенное воздействие — присутствует как на нано- и микро-, так и на макроуровнях. В чем же заключается различие в описаниях? Чем больше размерность измеряемых объектов (аналог массы при условии соответствующей организации), тем меньше вероятности ошибок. Большая масса объекта и связанные с ней большие квантовые числа являются критериями перехода от волновой к классической механике. Эмпирические квантовые числовые последовательности, лежащие в основе анализа атомных структур и взаимосвязанные с квантовыми числами, рассматриваются в качестве квантовых степенных шкал. Общий элемент таких шкал также может быть представлен с помощью фигурных чисел. Наряду с комбинаторными свойствами, аналогично числам Фибоначчи и числам Каталана, фигурные числа обладают свойствами симметрии геометрических объектов. Тожественность элементарных частиц одного вида также обуславливает проявления одновременно как комбинаторных, так и геометрических симметрий. Поэтому квантовые измерения, результатами которых служат фигурные числа, позволяют исследовать размеры нанообъектов, структуру атомов и спектральные закономерности. Динамика обычной системы определяется ее мгновенной конфигурацией и силами, соответствующими этой конфигурации. «Самоорганизация вовлекает в процесс новые степени свободы, которые с точки зрения динамического моделирования можно рассматривать, как элементы памяти на мультистабильных состояниях» [83]. Комплексы в матрице квантовых измерений служат основой «долговременной памяти с возможной экстраполяцией на будущее» и обладают важной особенностью: суммарный порядковый номер сохраняется статистически для группы элементов, расположенных на главной диагонали матрицы и отображаемых в данный комплекс. Эта особенность построения и обоснования комплексов связана с аналогией фрактальной и средней размерностей. Естественной платой за возможность классификации элементов с помощью всего лишь одного параметра (порядка золотой пропорции) служит неоднозначность — каждому элементу могут соответствовать от одного до трех различных образов в виде фигурных чисел [80].

Возможность использования аппарата четырехзначной логики (в виде матрицы измерений-воздействий) позволяет анализировать неопределенность результатов измерительной информации как в микро-, так и в макромире. Так, современные методы управления качеством изделий, включающие комплексные исследования, могут быть усовершенствованы с учетом взаимосвязей критических уровней нагрузок (температуры, влажности, вибрации и т. д.) и геометрических пропорций в конструкциях, определяемых «золотым отношением». Новые возможности моделирования эксперимента открываются при решении задач проектирования наноструктур. Методы управления качеством предусматривают моделирование воздействий окружающей среды в процессе отработки конструкций или технологических процессов. Окончательный

выбор того или иного конструкторского или технологического решения осуществляется только после того, как различные варианты (многофакторного конструкторского эксперимента) прогоняются сквозь матрицу внешних воздействий (также моделируемых с помощью матрицы многофакторного эксперимента). При этом дорогостоящие эксперименты в значительной степени могут быть заменены математическим моделированием воздействий окружающей среды на основе четырехзначной логики измерений.

Необходимость учета вероятностей ошибок при проверках состояния объекта приводит к важному выводу: поиск оптимальной оценки надежности приборов сопряжен с определением оптимального периода проверок (или поверок) в процессе эксплуатации. Эти две задачи решаются одновременно при одинаковых исходных данных по одним и тем же критериям и одним и тем же методом. Период поверок средств измерений определяется функционалом, заданным на множестве условий эксплуатации приборов, характеризующих вероятностями ошибок при сравнении с мерами. Стандартизованные ряды предпочтительных значений, широко применяемые в международной практике и основанные на определенных геометрических прогрессиях, также могут быть пересмотрены с учетом уровней внешних воздействий. Например, в нанотехнологиях ряды размеров объектов могут быть определены на основе формулы золотого фрактала и представлены в матрицах квантовых измерений. Неконтролируемые воздействия окружающей среды являются основным источником систематических погрешностей измерений, а также могут проявляться в спектральных искажениях сигналов. Предварительные результаты показывают, что возможна разработка методов и методик экспериментального определения значений вероятностей ошибок первого и второго рода при сравнениях с последующей компенсацией шумовых воздействий, приводящих к систематическим погрешностям и спектральным искажениям, включая низкочастотную область. Возникающие при сравнениях ошибки вычислений и измерений приводят, с одной стороны, к нежелательным последствиям: погрешностям и неопределенностям, а с другой — служат источником появления новых свойств объектов и новых подходов к исследованию этих объектов. Вопрос о том, как считает или измеряет природа, далеко не праздный. В стратегической игре «цивилизация — природа», по словам С. Лема, только овладение информационными процессами открывает человечеству путь к победе. Возможно, что применение четырехзначной логики приведет к более глубокому пониманию информационных процессов, важнейшими из которых были и остаются счет и измерение [80].

Проходящий в последние два десятилетия процесс активного и детального изучения особенностей квантово-механических состояний и квантовых измерений связан с появлением новых экспериментальных возможностей, с высокой чувствительностью современной аппаратуры. Увеличение чувствительности измерений привело к тому, что гораздо более широкий круг экспериментаторов вынужден был непосредственно применять в своей работе квантовую механику. В результате родились по сути дела новые области науки, такие как квантовая оптика. Работающие в этих новых областях люди выработали для себя наглядные образы и простые формулировки, позволяю-

щие студенту или начинающему исследователю легко «войти» в квантовую механику, научиться безошибочно решать возникающие в ней типичные для его области исследований задачи. Появился простой язык, облегчающий выработку квантово-механической интуиции.

Параллельно с этим процессом «освоения» квантовой механики расширялись ее старые приложения (такие как теория сверхпроводимости) и возникали совершенно новые (такие, как квантовая информация). Практика работы с квантовой механикой лишила многие ее специфические черты (суперпозиция состояний, запутанные состояния) ореола парадоксальности.

2.5. Проблема слабых и сверхслабых воздействий в нанотехнологии

В последнее время появился весьма обширный научный материал, оперирующий с экспериментально обнаруженными эффектами, связанными со слабыми и сверхслабыми воздействиями различной природы на разнообразные физические объекты и процессы как в неживой природе, так и в биологическом мире. Интенсивность этих воздействий исключительно мала, и хотя согласно общепринятым представлениям никакого влияния воздействия такой интенсивности на любую физическую систему оказывать не могут, тем не менее результаты таких воздействий многократно зафиксированы для самых различных типов воздействий и разнообразных физических систем. Особое недоумение вызывают воздействия с уровнем мощности, лежащим ниже энергии тепловых колебаний атомов, определяемой как произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру (вследствие чего эта проблема получила известность как «проблема kT »). Зачастую величина этих воздействий оказывается меньше и имеющих место в физической системе других шумов, а не только тепловых.

Эти явления представляют особый интерес для нанотехнологии, поскольку соизмеримость размеров нанофазного материала с характерным размером для того или иного физического явления вызывает разнообразные размерные эффекты [84], а увеличенная поверхностная энергия наночастиц приводит к метастабильности ультрадисперсного состояния материалов. Для высокодисперсных частиц характерна структурная, фазовая и концентрационная неоднородность, в них реализуется особый тип дальнего порядка, при котором межатомное расстояние закономерно изменяется при переходе от центра частицы к ее поверхности. Следствием этого является возбужденное состояние атомов в решетке, что приводит к повышенной физико-химической активности высокодисперсных систем и наиболее благоприятным условиям для возникновения различного рода резонансных явлений. Поэтому и представляет большой интерес проблема влияния слабых воздействий на наноразмерные структуры.

Это связано также с тем, что в наноразмерных структурах доля атомов или молекул, находящихся на поверхности, сопоставима с долей атомов или молекул, находящихся в объеме объекта, а зачастую и превосходит ее. Свойства же поверхности таковы, что многие исследователи склонны рассматривать ее

как отдельную «фазу», состоящую из того же материала, что и объемная, но отличающуюся от нее по свойствам, обладающую своей электронной и кристаллической структурой. Поверхностной «фазе», как и объемной, присущи области температурной и концентрационной устойчивости.

Влияние поверхностной фазы характерно не только для собственно наночастиц и наноразмерных структур, но и для макрообъектов с развитой поверхностью, так как для атомов, находящихся на нерегулярностях поверхности (дислокации, ямки, уступы и террасы), координационные числа существенно ниже, чем для атомов, находящихся в объеме, что может приводить даже к иному порядку расположения атомов. Наличие уровней Тамма и различных структурных дефектов приводит к образованию локальных уровней в запрещенной зоне. Поверхность, а особенно поверхность нанообъектов, также можно рассматривать как область стока для большинства дефектов кристаллической структуры, причем почти бесконечной емкости. Это принято объяснять действием сил изображения, которые падают по мере удаления от поверхности, но для частиц достаточно малых размеров они могут экстрагировать из объема на поверхность большинство дефектов и трансформировать частицу в более совершенный объект. Миграция чужеродных атомов по поверхности нанообъекта происходит намного быстрее, чем в объеме, а наличие сил притяжения между ними инициирует самоорганизацию островковых и других структур на поверхности подложки, что, в свою очередь, может приводить к специфическим квантовым размерным эффектам [49].

Заслуживают внимания экспериментальные исследования по изучению слабых и сверхслабых воздействий на различные системы, приводящих к зафиксированному эффекту и инициирующих процессы переструктуризации и самоорганизации. Установлено, что кратковременное воздействие слабых импульсных магнитных полей (ИМП) вызывает долговременное изменение структуры и физических свойств широкого класса немагнитных материалов, причем наблюдается запаздывание проявления эффектов после окончания воздействия и долговременный немонотонный характер кинетики этих процессов. Приводятся данные о том, что под воздействием слабого ИМП на высокомолекулярный силиконовый каучук СКТВ (амплитуда порядка 0,015 Тл, частота 50 Гц, длительность импульса 500 мкс и общее время воздействия 50 с) меняются температура плавления, энергия активации и температура кристаллизации соединения, причем только через 25 ч после снятия воздействия, и остаются неизменными в течение 1500 ч [85].

Во многих случаях воздействие ИМП приводит к распаду имевшихся дефектных комплексов с образованием новых подвижных дефектов, участвующих в долговременном многоэтапном преобразовании реальной структуры кристалла, что может иметь прямое практическое применение в нанотехнологии, в частности для модификации кристаллов полупроводников. При исследовании распределения химических элементов по поверхности образца арсенида индия после воздействия ИМП, осуществлявшегося серией в 1500 симметричных треугольных импульсов (амплитуда 0,3 Тл, длительность 400 мкс, частота следования 50 Гц) методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМ) в растровом электронном микроскопе CamScan S4 с системой рент-

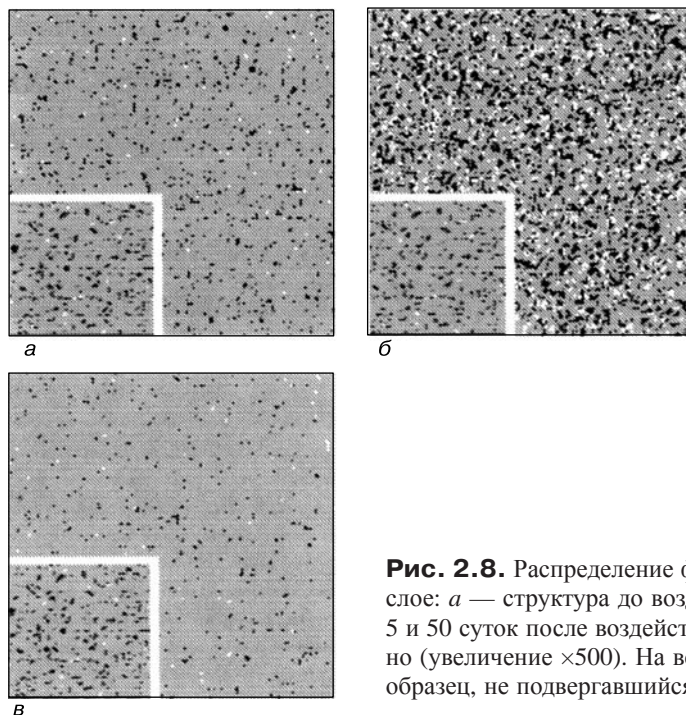


Рис. 2.8. Распределение фаз в приповерхностном слое: *а* — структура до воздействия, *б* и *в* — через 5 и 50 суток после воздействия ИМП соответственно (увеличение $\times 500$). На вставках — контрольный образец, не подвергавшийся обработке в ИМП [86]

геновского энергодисперсионного анализа Link AN10/55S, было обнаружено, что кратковременное (секунды) воздействие ИМП на кристалл InAs инициирует в нем долговременный (тысячи часов при $T = 300$ K) двухстадийный процесс фазовых превращений. Результат такого воздействия ИМП (планарное распределение фаз в приповерхностном слое ~ 1 мкм кристалла InAs) представлен на рис. 2.8. На первой стадии имеет место выделение компонентов соединения в отдельные фазы (рис. 2.8, *б*), а на второй происходит обратный процесс — растворение выделившихся фаз с восстановлением химического соединения InAs (рис. 2.8, *в*). Сравнение исходного и конечного состояний кристалла свидетельствует о повышении однородности его фазового состава в результате воздействия ИМП по крайней мере в приповерхностном слое толщиной около 1 мкм. Характеристики контрольного образца, вырезанного из того же слитка, но не подвергавшегося воздействию ИМП, за это время не менялись. По результатам рентгеновской дифракции воздействие ИМП приводило к необратимому повышению степени текстурированности образцов InAs. Авторы цитируемой работы [86] полагают, что основным фактором чувствительности кристаллов InAs к ИМП следует считать наличие комплексов собственных точечных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. Доминирующими в соединениях $A^{III}B^V$ являются дефекты нестехиометрии, обусловленные вакансиями элемента V группы Периодической системы элементов, и антиструктурные дефекты, формирующие между собой вакансионно-дефектные комплексы [86].

Неравновесность, существующая в кристалле или наночастице и подпитываемая извне тем или иным способом, является, по-видимому, необходимым и важным фактором, обеспечивающим чувствительность дефектной структуры к внешним или внутренним магнитным полям. При этом для систем, находящихся вдали от термодинамического равновесия, возникновение больших откликов на малые внешние возмущения не противоречит общим принципам термодинамики и находится в полном согласии с принципами нелинейной динамики.

Пока неясно, один или несколько разных механизмов определяют закономерности влияния магнитных полей на механическое поведение материалов с различным типом связи и различной дефектной структурой. Подобные исследования являются определяющими не только в физике пластичности, но и гораздо шире: на новом иерархическом уровне — спин-электронном — и еще шире, в нанотехнологии, поскольку экспериментально установлено, что спиновая конверсия в нанокластерах, динамически образующихся и распадающихся в результате взаимодействия атомарных структурных дефектов в твердом теле, лежит в основе механизмов управления пластическими характеристиками кристаллов относительно слабыми магнитными полями. Возможным механизмом представляется инициация магнитных фазовых переходов, которые при фазовом переходе I рода могут влиять на изменение объема элементарной ячейки или создавать определенный тепловой эффект. Для нанокластеров и наноструктур магнитные фазовые переходы могут иметь особое значение вследствие проявления новых, по сравнению с массивными образцами, эффектов и явлений, изменяющих характер и механизм переходов, таких как размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия и взаимодействие нанокластеров с матрицей, влияние магнитных полей. Магнитные фазовые переходы по-разному проявляются в случае изолированных кластеров со слабыми межкластерными взаимодействиями и в случае наноструктур с сильными межкластерными взаимодействиями [87].

Аналогичные по сути явления наблюдались и в биологических системах в рамках магнитобиологии, которая изучает в основном биологические реакции и механизм действия слабых (менее 1 мТл) магнитных полей. Важность этой проблемы несомненна, так как электромагнитобиология занимается частью общей проблемы биологической эффективности слабых и сверхслабых физико-химических факторов, действие которых может лежать ниже порога включения защитных биологических механизмов и способно накапливаться на субклеточном уровне — уровне генетических процессов. В низкочастотном диапазоне магнитное поле проникает в живую ткань практически без помех и воздействует на все частицы ткани, но не все из них вовлекаются в процесс передачи информации о магнитном поле на биологический уровень. Возможно, информационный характер несет воздействие слабых физико-химических факторов на биологические системы, поскольку такие системы находятся в неравновесном состоянии и достаточно слабого воздействия, чтобы система прошла точку бифуркации, реализовав биологическое усиление слабого сигнала магнитного поля за счет внутренних ресурсов [87].

Вопрос о том, почему тепловые флуктуации, величина которых на 10 порядков превосходит квант энергии магнитного поля, не разрушают магнитобиологический эффект, связывают с идеей когерентного воздействия внешнего фактора на фоне некогерентного теплового шума. Предполагается, что можно раскачать высокодобротный осциллятор (когерентность по времени) до такого состояния, что его энергии будет достаточно для инициирующего толчка, либо синхронно раскачать систему осцилляторов (пространственная когерентность) и высвободить квант энергии коллективного возбуждения.

Достижения в области биологии и биохимии последних лет впечатляют. Расшифрован генетический код человека, на основе анализа ДНК распознаны признаки болезней (например, оказалось, что так называемый серповидный гемоглобин обусловлен поворотом аминокислотной группы и гидроксильной в пространственной структуре ДНК на 180° вокруг оси), распознаются факторы наследственности и т. п.

Очень показательно открытое еще в 1931 г. М. В. Поляковым свойство специфической адсорбции силикагелей. Позднее были получены стереоспецифические силикагели, обнаруживающие избирательную адсорбцию к компоненту, в присутствии которого происходило формирование геля. Это свойство силикагеля выделяет его среди других встречающихся в природе неорганических гелей — силикагель как будто обладает памятью и способен сохранить отпечаток молекул вещества или группы веществ, которые были адсорбированы в условиях более жестких, чем это возможно для органических веществ [88–91].

Если между частицами системы существуют некоторые согласованные отношения, приводящие к коллективному поведению частиц, то эти согласованные отношения коллективного поведения, по-видимому, могут быть введены извне или могут существовать внутри самой системы. В случае, когда эти отношения введены извне, имеет место силовое, директивное воздействие на систему, требующее вложения значительной энергии. Если же эти отношения входят в резонанс с характеристиками ансамбля частиц, то имеет место информационное воздействие, слабое или сверхслабое, поворачивающее эволюцию системы в требуемом системой направлении.

Понятие «информационное воздействие» может быть связано с понятием из теории динамических систем — «рецепция информации». Под последней принято понимать выбор, сделанный системой на основании внешнего потока информации, который система принимает, т. е. переход системы в определенное состояние независимо от того, в каком состоянии эта система находилась ранее.

Такой переход может осуществляться силовым или параметрическим способом. При силовом способе рецепция осуществляется обычно световым или электрическим импульсом, а при параметрическом на некоторое время параметры системы меняются настолько, что она становится моностабильной за счет попадания в оставшееся устойчивое состояние благодаря исчезновению других состояний. Параметрическое переключение характерно для биологических систем и может инициироваться за счет неспецифических факторов (изменением pH, температуры и т. д.). На нанометрическом уровне химических

связей речь может идти о понятии информационного гена для неживой природы — совокупности факторов, определяющих внутреннюю параметрическую рецессию того или иного процесса.

В некоторых работах предполагается, что в любой системе часть атомов может находиться в состоянии, которое обладает дополнительной степенью свободы в конфигурационном пространстве и обусловлено пространственными флуктуациями параметров ближнего порядка. Атомы в таких состояниях обладают значительным уровнем статических смещений, ангармонизмом колебаний и, соответственно, возможностью пространственной перегруппировки. Формирование структуры в некристаллических твердых телах связано с самосогласованным созданием областей таких состояний и такой эволюции температурного поведения среды, которая соответствует минимуму диссипации энергии при данных технологических режимах [91].

Следует заметить, что при переходе через точку бифуркации к некристаллическому состоянию увеличивается алгоритмическая сложность (информационная составляющая диссипативной структуры), сопровождающаяся возрастанием упорядоченности на уровне мезоскопического порядка диссипативной структуры. С точки зрения алгоритмической сложности, пространственная неоднородность некристаллической среды может придать недифференцированным областям возможность «распознавать» окружающую их технологическую среду (вследствие наличия обратной связи), локализоваться в выделенные области с соответствующим мезоскопическим порядком и проявить информационную составляющую диссипативной структуры. Таким образом, возникает возможность отбора в технологическом режиме конкретной структуры некристаллического состояния из всей совокупности решений выше точки бифуркации (см. разд. 4.2). Существенным при формировании некристаллических тел является связанная с разупорядочением на уровне ближнего порядка неустойчивость движения, которая позволяет системе «прощупывать» собственное пространство состояний и создавать при этом информацию и сложность на уровне мезоскопического порядка. Можно сказать, что кинетика некристаллических тел действует как своего рода селектор, сохраняя только те случайные последовательности, которые совмещаются с физико-химическими законами неравновесной динамики и информацией, и допускает существование асимптотически устойчивых и воссоздаваемых состояний.

В наноструктурах, как в упругой среде, могут возникать объемные и особенно поверхностные волны, локализованные вблизи границ зерен. Свойство поверхностных волн локализовать энергию возмущений, созданных на поверхности в узком приповерхностном слое, приводит к резонансным явлениям, сопровождающим движение вдоль поверхности источников возмущений. Причем в упругой среде резонансные эффекты проявляются тогда, когда изначально отсутствующие свободные поверхности потом появляются в результате, например, возникновения и развития трещин, которые в подавляющем большинстве носят фрактальный характер. Можно предположить, что большинство наблюдаемых эффектов воздействия слабых и сверхслабых возмущений на физические (а в широком представлении не только физические) системы связано с резонансными процессами [92].

Многие химические превращения в конденсированных средах связаны с ультразвуком. Ультразвуковые поля малой мощности, энергетически не участвующие в процессе, позволяют изменить параметрическое пространство реакции, корректируя соотношение единичных и коллективных реакций, протекающих в среде. В терминах формальной кинетики действие слабых акустических полей проявляется в увеличении констант скоростей реакции, т. е. ультразвуковые волны проявляют свойства полевого катализатора. В гетерогенных превращениях это явление изменяет свойства продукта, т. е. меняет потенциальный рельеф фазы. Оно классифицируется как переходы типов «смещение» и «порядок–беспорядок» и приводит к перестройке потенциального рельефа среды надмолекулярных образований. В случае проседания потенциального барьера надмолекулярные образования реагируют почти безактивационно, и снятие акустического воздействия уже не меняет ход процесса. В этом смысле слабое звуковое воздействие выступает как инициатор физико-химического процесса, что экспериментально проявляется в структурной памяти динамической системы.

В связи с отсутствием общепринятого воззрения на механизмы поглощения энергии внешнего поля наноразмерными системами (особенно с «проблемой kT ») было предложено ввести понятие диссипативного резонанса [93]. Смысл этого явления заключается в возможности перехода энергии внешнего поля в энергию механических колебаний вязкоупругой распределенной среды, содержащей частицы — акцепторы электромагнитного излучения. Взаимодействие внешнего поля и вязкоупругой среды может в результате привести к образованию в системе структуры порядка, в чем-то сопоставимой с фазированной решеткой. При этом индивидуальные колебания частиц акцепторов под действием внешнего поля складываются синфазно, что приводит к увеличению энергии колебательного процесса, существующего в среде до величин, превышающих порог теплового шума (kT) [94]. Авторы этой идеи, введя и обосновав понятие диссипативного резонанса, пришли к выводу, что в данном случае имеет место новый важный класс физических явлений. Это не только объясняет характер совместного воздействия слабых электромагнитных полей на различные физико-химические системы, в том числе и биологические, но и играет важную роль в структурной организации этих объектов. Явление диссипативного резонанса имеет определенное сходство с явлением стохастического резонанса. В отличие от мнения авторов упомянутых выше работ в [95–97] введено новое понятие акцептора, включающее в себя не только тепловой шум, но, что особенно важно, и информационную составляющую кванта энергии.

В общем представлении диссипативный резонанс — это явление нарастания колебаний под действием внешних периодических сил за счет образования в системе структуры порядка. Это частный случай более общего класса процессов самоорганизации в диссипативных структурах, отличительной особенностью которого является квазипериодический характер изменения некоторых параметров системы. Диссипативный резонанс является принципиально новым классом физических явлений резонансного типа. Одна из его характерных особенностей — отсутствие какой-либо выделенной резонансной частоты.

ты, поскольку система обладает способностью «настраиваться» на произвольную внешнюю частоту, при этом время нарастания колебаний определяется не временем установления колебаний, а именно временем настройки системы (временем возникновения структуры порядка). Однако явление диссипативного резонанса представляет собой лишь один из возможных кооперативных механизмов воздействия электромагнитных полей низкой интенсивности на биологические и физико-химические системы.

Понятия «слабое» и «сверхслабое», широко используемые в биофизике, тем не менее не имеют четких научных определений и не всегда различаются. Под «слабым» воздействием предложено понимать действие на исследуемую систему агента с физической или химической природой, но экстремально малое, находящееся вблизи предела возможностей современных экспериментальных измерений. Это может быть электромагнитное излучение в некотором диапазоне частот, какой-либо химический агент или биологически активное вещество, вибрация, постоянное магнитное поле или любой другой из сотен и тысяч известных сегодня методов воздействия на систему. Мишенью для «слабого» воздействия в тех случаях, когда вызываемый им значительный отклик системы кажется субъективно неожиданным, является только весьма ограниченный круг систем, в то время как такое же или близкое по характеру воздействие на схожую систему может не приводить к сколько-нибудь заметному отклику. Часто, хотя и необязательно, подобное воздействие лежит на пределе современных методов регистрации и требует очень сложной аппаратуры для корректной постановки эксперимента. В настоящее время изучение действия слабых факторов на физические системы и на биологические системы любого уровня организации (молекулярного, глобулярного, клеточного или организменного) — это продолжение уже давно ведущихся экспериментальных исследований, но методами и приборами более высокой чувствительности. В любом из современных направлений исследований значительное число работ содержат сведения, относящиеся к очень низким интенсивностям действующих факторов, и такие работы, как и их результаты, не вызывают критики и сомнений у научного сообщества. В отличие от «слабых» воздействий, говоря о воздействии «сверхслабом», нет в принципе понимания, о каком именно — физическом или химическом — агенте идет речь, нет возможности измерить его интенсивность или хотя бы зарегистрировать его присутствие либо существующими объективными методами, либо с помощью независимых измерений. О наличии такого воздействия можно судить только по его результату. Из-за непонимания природы действующего фактора, как правило, эксперименты со «сверхслабыми» воздействиями плохо воспроизводятся и с трудом поддаются интерпретации. Интересно, что по мере прогресса в технике измерений все чаще в некоторых случаях появляется возможность выявить действующий агент и часть «сверхслабых» воздействий переходит в «слабые»: так разброс в свойствах полупроводниковых материалов и невозпроизводимость получаемых на них результатов в 30-х гг. XX в. были следствием «сверхслабого» воздействия (следовых концентраций электрически активных примесей). После усовершенствования технологии очистки материалов и создания технологии их контролируемого легирования в конце 1940-х гг.

эффект отнесли к «слабым». Вводимые концентрации носят по-прежнему следовой характер и требуют особых технологических приемов, но их природа принципиально ясна и может быть соответствующим образом измерена. Похожие эффекты имеют место и в гелиобиологии: то, что во времена Чижевского было «сверхслабым» (регистрировались лишь эффекты, а понимание конкретной природы воздействия отсутствовало), сейчас частично перешло в разряд «слабых» воздействий, так как было объяснено действием вполне измеримого солнечного ветра, всплесков магнитных полей и т. д. Под «сверхслабым» воздействием, таким образом, предлагается понимать действие на исследуемую систему факторов непонятной пока физической или химической природы, находящихся на пределе (или уже вне рамок) возможностей современной экспериментальной измерительной базы, приводящее к изменению макросостояния всей системы.

2.6. Резонансные взаимодействия в наномире

2.6.1. Некоторые резонансные явления, перспективные для нанотехнологии

Как было сказано в предыдущем разделе, в системах высокодисперсных частиц создаются наиболее благоприятные условия для возникновения различного рода резонансных явлений. В случае реализации групповых методов в микро- и наноэлектронике технологической обработке подвергается одновременно достаточно большой локальный участок изделия, например, сверхбольшой интегральной микросхемы, и чем больше по площади одновременно обрабатываемый участок, тем это экономически и технологически выгоднее. Это обстоятельство вызывает эволюционный прогресс в развитии технологического оборудования, направленный на все больший размер изделий, запускаемых в одном цикле на обработку. За сравнительно короткий срок размер подложек микросхем вырос с диаметра 76 мм до 300 мм, и это еще не предел. Вполне вероятно, что дальнейшая эволюция технологии микро- и наноэлектроники пойдет по пути развития групповых методов обработки с использованием принципов самоорганизации и самокоррекции создаваемых элементов и на основе результатов экспериментальных исследований, связанных с резонансными методами создания организованных и упорядоченных структур.

Весьма интересная задача — изучение систем, в которых одновременно наблюдается диссипативный и стохастический резонансы. Явление стохастического резонанса, находящееся в некотором согласовании с явлением диссипативного резонанса, было обнаружено примерно двадцать лет назад и получило в радиотехнике название стохастической фильтрации. Было установлено, что источники шума в нелинейных динамических системах могут индуцировать принципиально новые режимы функционирования, которые не реализуются в отсутствие шумов. Оказалось, что шум в таких системах может играть конструктивную роль, вызывая рост степени порядка. Эффект стохастического резонанса определяет группу явлений, при которых отклик нелинейной системы на слабый внешний сигнал заметно усиливается с ростом интенсивности

шума в системе. При этом интегральные характеристики процесса на выходе системы (коэффициент усиления и соотношение сигнал/шум) имеют выраженный максимум при некотором оптимальном уровне шума. Эффект стохастического резонанса представляет собой фундаментальное общее физическое явление, типичное для нелинейных систем, в которых с помощью шума можно контролировать один из характерных временных масштабов системы. Независимо от характеристик системы и структуры сигналов явлению стохастического резонанса присущи общие фундаментальные свойства, проявляющиеся в увеличении степени порядка в выходном сигнале при оптимальном уровне шума [97].

Для систем, демонстрирующих динамический хаос, типично сосуществование в фазовом пространстве аттракторов различного типа. В отсутствие внешнего шума фазовая траектория будет принадлежать тому или иному аттрактору в зависимости от начальных условий. Воздействие внешнего шума приведет к возникновению случайных переключений между сосуществующими аттракторами системы, статистика которых будет определяться свойствами шума и динамической системы. Стохастическая динамика переключений может быть ассоциирована с информационным потоком через систему. Информация об амплитуде и фазе сигнала закодирована во временах между переключениями системы. Есть основания полагать, что в процессе эволюции живые организмы приспособились использовать неустраняемый внутренний шум и шум окружающей среды для оптимального выделения полезной информации. При воздействии периодическим сигналом на стохастические системы возникает стохастическая синхронизация (т. е. может происходить захват системой частоты внешнего сигнала) и появляется возможность управлять параметрами системы, находящейся в состоянии стохастической нелинейной динамики. Может происходить также синхронизация ансамбля стохастических резонаторов слабым внешним периодическим сигналом. Этот случай особенно важен для исследования биологических систем, в которых роль шумового колебания, необходимого для реализации стохастического резонанса, выполняет внутренний шум биологической системы.

Поскольку большинство твердотельных структур в той или иной степени обладает фрактальными свойствами, в принципе не обязательно обеспечивать резонансное взаимодействие с каждым конкретным нанообъектом, узлом кристаллической решетки или конкретной наночастицей, так как фрактальная структура является акцептором информационной составляющей. Достаточно обеспечить его для относительно большой локальной группы атомов, преобразующейся потом в кластер, который послужит зародышем для распространения структуры на всю кристаллическую матрицу в соответствии с принципом самоподобия. Таким образом, может появиться возможность реализовать кристаллическую решетку в соответствии с ее базовыми принципами.

В обзоре по нанотрибологии [98] отмечается, что при использовании атомно-силового микроскопа для изучения трибологических проблем на наноразмере получаемое изображение поверхности имеет периодичность, соответствующую постоянной решетки исследуемого материала, хотя контактная зона обычно включает в себя значительное число атомов (от 10 до 10 000).

При этом отсутствует понимание физики эффекта, как признают сами авторы, поскольку неясно, каким образом такая большая группа атомов перемещается на межатомное расстояние в целом. Это говорит о том, что для достижения положительного эффекта во многих случаях совершенно обязательно воздействовать на каждый конкретный атом или узел решетки. Необходимо лишь подобрать для воздействия соответствующий физический агент — акцептор информационной составляющей. Возникает естественный вопрос, какой физический агент можно использовать для этих целей.

Структурный каркас кристаллической решетки можно представить как некую упорядоченную периодическую полевую структуру. Впервые эту мысль высказал Эрвин Шрёдингер: «Я склонен рассматривать все строение кристаллической решетки как нечто весьма родственное стоячей де-Бройлевской волне. По-видимому, решетка и может трактоваться подобным образом; однако такая задача необыкновенно сложна вследствие очень сильного взаимодействия между этими волнами» [99]. Для эффективного воздействия на такую структуру необходимо обеспечить информационное подобие топологии или структуры поля воздействующего агента и структуры кристаллической матрицы или отдельно взятой наночастицы. Таким достаточно универсальным агентом представляется соответствующим образом структурированное электромагнитное поле. Тогда весь процесс взаимодействия можно представить как взаимодействие полевых структур или волновых функций. На этом пути, однако, возникают громадные трудности. Для расчета структур даже небольших молекул необходимо оперировать с числом параметров порядка 10^5 , что нереально, поэтому и приходится прибегать к «химической и математической интуиции» и заниматься построением догадок [99].

Особый интерес представляют резонансные явления, при которых отклик системы реализуется на другой частоте, нежели опорный сигнал. К числу таких явлений относится электромагнитно-акустическое преобразование, наблюдающееся у поверхности металла при падении на него электромагнитной волны. Суть этого явления заключается в том, что в веществе, не обладающем ни пьезоэлектрическими, ни магнитострикционными свойствами, под действием электромагнитной волны возбуждаются ультразвуковые волны той же частоты (линейный отклик) или кратных (нелинейный отклик). Наличие границы металла как места сосредоточения возбуждающей силы имеет принципиальное значение. Нетривиальность этого явления в том, что электромагнитная волна, падающая на границу металла, возбуждает акустические колебания в электрически нейтральном теле, при этом приходится иметь дело с целым кругом явлений, поскольку число механизмов, обеспечивающих преобразование электромагнитных и акустических волн в металлах, достаточно обширно. Наиболее исследованными являются механизмы линейной трансформации, ответственные за генерацию ультразвука в металле на частоте падающей на его поверхность электромагнитной волны. Источниками линейного преобразования волн являются индукционные и деформационные силы.

В развитие теорий самоорганизации диссипативных структур в неравновесных нелинейных открытых системах построена теоретическая основа фоновой акустической резонансной регуляции самоорганизации. Из положений

этой теории вытекают такие эффекты ФАРПС, как экспериментально наблюдаемая кинетическая и фазово-переходная память реакционных сред, высокая скорость и энергетическая эффективность существенно неравновесных физико-химических процессов и однородность свойств их продуктов (кристаллизация из расплавов и растворов, твердение минеральных вяжущих и композитов на их основе, полимеризация органических мономеров, получение гальванических покрытий и др.) [100].

В качестве наиболее разумного объяснения этих эффектов высказывается предположение о структурирующем влиянии акустической волны на резонансной частоте одной из мод собственных колебаний или вращений структурных образований среды. Акустическая волна играет роль пространственно-динамической матрицы, организующей синхронные движения структурных образований среды (молекул, кластеров, решетки). Весьма продуктивным также представляется подход, основанный на группе задач перколяции. При отверждении вяжущих в кластере-канале проводимости локальные свойства среды могут существенно отличаться от средних макроскопических, и граница раздела переходящих фаз выступает в роли аттрактора, притягивающего к себе траектории перколяционных каналов [101].

В активных средах с внутренними источниками энергии возможны нелинейные процессы волновых взаимодействий, включая взрывную неустойчивость волн — самопроизвольное их нарастание, при котором их амплитуды неограниченно возрастают за конечное время. Известно, что процессы конденсации металла из паровой фазы и затвердевания сопровождаются яркой вспышкой на частотах, существенно превышающих частоту максимума теплового излучения при температуре фазового перехода. Интенсивность этого надтемпературного излучения зависит от условий охлаждения расплава, а фронты нарастания и спада вспышки не обязательно совпадают с началом и окончанием кристаллизации. Существенно увеличить интенсивность выходящего из расплава излучения и ускорить процесс кристаллизации можно путем постановки расплава в оптический резонатор, что приводит к увеличению пиковой интенсивности и уменьшению времени задержки почти на порядок. Оптическое управление скоростью кристаллизации позволит получать материалы не только с заданными свойствами, но и с требуемым пространственным распределением размера кристаллических зерен [102].

Явление сверхизлучения (сверхизлучение Дике) было предсказано Дике в 1954 г., а впервые экспериментально зарегистрировано в 1985 г. Исходным представлениям Дике о сверхизлучении как аperiодической коллективной спонтанной релаксации возбужденных молекул с излучением из образца всей запасенной энергии больше всего соответствует одноимпульсный режим, порожденный диссипативной неустойчивостью волн поляризации. Отличие сверхизлучения от других видов коллективных процессов состоит в том, что система сама за счет внутренних взаимодействий составляющих ее частиц приходит из некоррелированного состояния в коррелированное. Процесс любой генерации основан на взаимодействии двух подсистем: среды, которая выступает в качестве аккумулятора энергии, и поля, которому среда передает запасенную энергию. Для получения когерентного излучения необходимо,

чтобы, по крайней мере, одна из взаимодействующих подсистем была упорядочена и имела как можно меньше степеней свободы, по которым распределяется ее энергия. Другой особенностью сверхизлучения является возможность генерации его в радиодиапазоне. Достаточно очевидно, что все эти явления имеют общую физическую базу, в отношении как макроскопических свойств мезофазы, так и общей энергоэнтропийной и кинетической теории физико-химических процессов. Геометрический размер такой мезофазы значительно превышает межатомные расстояния и достигает десятков нанометров [103].

2.6.2. Принцип фрактальности применительно к резонансным процессам и явлениям

В современной литературе пока не найти абсолютно строгого определения фрактала. Под этим определением обычно понимается структура, возникающая, когда обломки (части) целого соединяются друг с другом так, что возникает инвариантность (неизменность) по отношению к масштабу. Поэтому иногда фракталом называют объект, состоящий из частей, подобных целому, т. е. обладающий самоподобием.

Термин «фрактал» принадлежит Б. Мандельброту, который в своих книгах «Фрактальные объекты: форма, случай и размерность» (1975), «Фрактальная форма, случай и размерность» и «Фрактальная геометрия природы» (1977) предложил по существу новую, неевклидову геометрию не в смысле отказа от аксиомы параллельности (как это было сделано в традиционной евклидовой геометрии) и замены ее другой (в геометрии Н. И. Лобачевского), а в смысле незримо присутствовавшего в «Началах» Евклида требования гладкости. Б. Мандельброт создал неевклидову геометрию негладких, шероховатых, зазубренных, изъеденных ходами, порами, трещинами и отверстиями извилистых и тому подобных объектов, своего рода математических парий, по молчаливому уговору ранее исключавшихся из рассмотрения (в пользу усредненных, сглаженных, отполированных объектов), а именно они и составляют подавляющее большинство объектов природы. Сам Мандельброт охарактеризовал созданную им теорию как морфологию бесформенного: «Почему геометрию часто называли «холодной» или «сухой»? Одна из причин заключается в ее неспособности описать форму облака, горы, береговой линии или дерева <...>. В более общем плане я утверждаю, что многие объекты в природе настолько нерегулярные и фрагментированные, что по сравнению с Евклидом* природа обладает не просто большой сложностью, а сложностью совершенно иного уровня. Число различных длин для всех практических целей бесконечно велико» [104].

Если под фрактальной структурой понимать любую сложно организованную на принципах самоподобия иерархическую систему, как это определил основоположник фрактальной геометрии и фрактальной физики Б. Мандельброт, то практически любую наночастицу, твердотельную структуру и вообще любой нанообъект можно рассматривать как фрактал. Наиболее осмысленное и емкое определение фрактала дано П. В. Короленко: «Фракталами называ-

* Термин, который в этой работе означает всю стандартную геометрию.

ются геометрические объекты: линии, поверхности, пространственные тела, имеющие сильно изрезанную форму и обладающие свойством самоподобия. Самоподобие как основная характеристика фрактала означает, что он более или менее единообразно устроен в широком диапазоне масштабов. При увеличении маленькие фрагменты фрактала получаются очень похожими на большие». Это предопределяет масштабную инвариантность (скейлинг) основных геометрических особенностей фрактального объекта, их неизменность при изменении масштаба [105].

Фрактальная размерность представляет собой показатель несовершенства системы — это рыхлая надмолекулярная структура, состоящая из N атомов, где число атомов в объеме с линейным размером r ($r_0 \leq r \leq r_f$) определяется как

$$N(r) \sim (r/r_0)^D.$$

Здесь D — фрактальная размерность, причем всегда $D < d$, а d — размерность обычного пространства ($d = 2$ для поверхности, $d = 3$ для объема). Показатель D называется размерностью Хаусдорфа–Безиковича.

Мы полагаем, что, процессы самоорганизации атомов твердого тела в упорядоченные структуры происходят за счет взаимодействия волновых структур (функций) валентных электронов и носят фрактальный характер, поскольку именно волновые структуры склонны к процессам самоорганизации и фрактализации.

Если фрактал представляет собой объект, для которого имманентная ему размерность Хаусдорфа–Безиковича одинакова при измерении в любых масштабах, то идентификация фракталов сводится к описанию объектов, возникающих в ходе превращения, что возможно получать и с помощью довольно простых модельных экспериментов. Говоря о размерности объекта, обычно имеют в виду его топологическую размерность, которая принимает целочисленные значения. Тем не менее надо обязательно учитывать, что реальные физические объекты все же отличаются от умозрительных теоретических конструкций, какими бы красивыми ни казались последние. Поэтому следует иметь в виду, что в реальности любой фрактальный объект имеет некоторый минимальный и максимальный масштаб длины, при выходе за рамки которых самоподобие нарушается или вообще пропадает. Если в форме фрактала имеются элементы случайности, то имеет место «случайный фрактал». В этом случае также речь идет о самоподобии, но в статистическом смысле. При этом нельзя говорить о точных копиях, а только о совпадении статистических характеристик.

Интерес к фрактальным структурам, по мнению большинства исследователей, занимающихся этим вопросом, связан также с тем, что возникновение фрактальной структуры вещества должно сопровождаться изменением некоторых его физических свойств, которое нельзя получить в твердых телах с обычной кристаллической или аморфной структурой. При этом твердотельную фрактальную структуру можно рассматривать как максимально емкую информационную среду, так как каждый ее элемент имеет наименьшее вырождение по ряду свойств. Наиболее распространено получение фрактальных

материалов в неравновесных системах: физическое воздействие → исходное вещество (прекурсор) → релаксационные физико-химические процессы преобразования прекурсоров → требуемый материал. При этом управление процессом создания материала заключается в изменении параметров физического воздействия и состава прекурсоров.

Отличительной чертой фрактальных структур является наличие четко выраженной иерархии, заключающейся в формировании первоначальных фрактальных структур из атомов, молекул или кластеров вещества, а затем уже формирование из них фрактальных агрегатов более высокого уровня. В последнее время появился значительный интерес к возможности использования фрактальных структур в нанотехнологии, нанохимии и нанoeлектронике, особенно получения упорядоченных структур с широким спектром применения. Более совершенная структура сверхтонких наноразмерных пленок может объясняться именно ярким проявлением их фрактальных свойств, перераспределением вклада в прочностные свойства материала на сторону поверхности по сравнению с объемом. Отсюда можно сделать вывод о перспективности управления механическими, электрическими, магнитными и другими свойствами материала путем варьирования толщиной материала в диапазоне от 1 до 100 нм, его наноструктурой, числом слоев и другими параметрами с целью формирования нанокомпозитного материала.

Волновые процессы во фрактальных структурах могут быть условно разделены на два типа: распространение волн во фрактальных структурах (фрактал является средой распространения); рассеяние и излучение волн фрактальной структурой (волны распространяются в однородной среде с погруженными в нее фрактальными неоднородностями). При этом во фрактальной среде возникают так называемые фрактоны — локализованные на фракталах колебательные состояния, сменяющие обычные фоновые состояния при частотах, превышающих некоторую частоту перехода, что подтверждает акцепторную сущность фрактала. Плотность распределения фрактонов по частотам в силу масштабной инвариантности имеет степенной вид. Показатель степени определяется так называемой фрактонной (спектральной) размерностью, которая в случае фрактонов выполняет роль размерности пространства в низкочастотной асимптотике плотности состояний. Фрактонные свойства, первоначально исследованные для материалов, имеющих фрактальную структуру в малых, не превышающих нескольких микрометров, масштабах, могут проявиться в естественных и искусственных фрактальных структурах на существенно больших масштабах. Коррелированность фрактальных структур в широком диапазоне масштабов при многократном рассеянии приводит к возникновению спектра аналогичным фрактонам коллективных возбуждений рассеивателей. Поэтому картина рассеяния электромагнитного излучения на фракталах выглядит иной по сравнению со случаем независимо распределенных в пространстве рассеивателей. Если рассеиватели являются резонансными, то форма резонансной кривой существенно меняется, иной является и зависимость интенсивности излучения фрактальной структуры от расстояния. Более тонкие проявления фрактальности излучающего центра связаны с эффектами коллективных возбуждений и ведут к увеличению эффективности теплового излучения фрак-

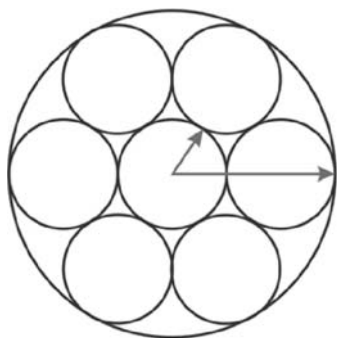


Рис. 2.9. Фрактальная кольцевая структура первого порядка [107]

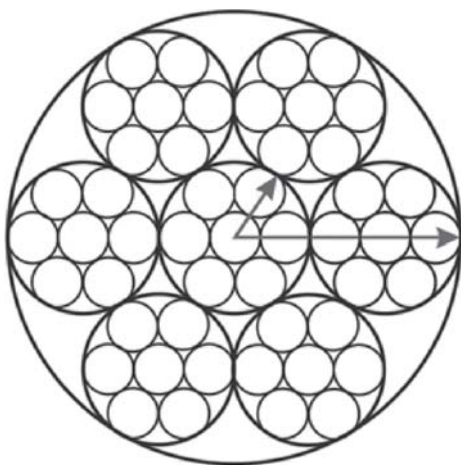


Рис. 2.10. Фрактальная кольцевая структура второго порядка [107]

тальных структур в расчете на одну частицу. Фрактальная структура волн в случайной среде может приводить к фрактальным структурам, возникающим в результате воздействия волн на среду, поэтому фрактальный анализ результирующих полей может привести к новым результатам [106].

Фрактальная геометрия является продолжением классической геометрии, и ее внедрение открывает инженерам беспрецедентные возможности для изучения неограниченного числа конфигураций, ранее недоступных для исследований и приложений. Усилия многочисленных исследователей по объединению фрактальной геометрии с электромагнитной теорией привели к появлению новых инновационных конструкций антенн. Оказалось, что по мере увеличения числа итераций фрактала происходит увеличение эффективной длины излучающей системы и, следовательно, уменьшение резонансной частоты. В отличие от традиционных подходов, когда синтезируются гладкие структуры излучения антенн, теория фрактального синтеза базируется на принципах скейлинга (характеристики излучения теоретически инвариантны пространственному или частотному масштабу). За рубежом достаточно давно уже утвердился термин «фрактальная электродинамика», в которой исследуются разнообразные вопросы распространения волн во фрактальных средах, физические и математические модели фрактальных электродинамических направляющих структур, а также фрактальные антенны. В России данные вопросы рассматриваются преимущественно школой фрактальных методов под руководством А. А. Потапова в рамках созданного им фундаментального направления «Фрактальная радиофизика и фрактальная радиоэлектроника: проектирование фрактальных радиосистем» в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН. Основой кольцевых фрактальных структур является разработанный им и его учениками алгоритм, согласно которому внутри каждой окружности предыдущей итерации располагаются 7 окружностей, их радиус в три раза меньше исходного (рис. 2.9 и 2.10) [107].

Области использования фрактальных антенн необычайно широки: современные телекоммуникации, широкополосная и нелинейная радиолокация, системы поиска, локализации и трассировки мобильных объектов, пеленгация в сложных городских условиях, определение местоположения несанкционированных источников радиоизлучения при борьбе с террористами, оперативная связь в войсках, маркеры на различных предметах, космическая связь, современный физический эксперимент. Одним из современных направлений при анализе и синтезе фрактальных антенн является конструирование на их основе новых видов частотно-избирательных поверхностей и объемов. Идея реализации характеристик излучения с повторяющейся структурой на произвольных масштабах дает возможность создавать новые режимы во фрактальной электродинамике, а также получать принципиально новые свойства. В частности, размещение фрактальных элементов на корпусе или теле объекта может существенно исказить сигнатуру или радиолокационный портрет обнаруживаемого объекта. Современные и перспективные радиопоглощающие покрытия и материалы должны обеспечивать поглощение широкого спектра электромагнитного излучения при произвольных углах зондирования и поляризации падающего излучения. С этой точки зрения, один из перспективных путей — применение фрактальных искусственных композитов и метаматериалов, которые можно отнести к «интеллектуальным» или «умным». Для рассматриваемых задач А. А. Потаповым и исследователями его школы предложены следующие основные пути: мини-фрактальные антенны, фрактальные структуры в фотонных и магнонных кристаллах, физическое моделирование фрактальных импедансов и дробных операторов, перколяционный синтез фрактальных структур (так называемые фрактальные лабиринты). При этом подразумевается суммарное использование по возможности результатов, полученных наноскопическими, микроскопическими, мезоскопическими и макроскопическими методами, работающими на разных пространственно-временных масштабах. В настоящее время в мире широко исследуются возможности применения углеродных нанотрубок и нанопроволок в качестве передающих и приемных антенн. Сюда же можно отнести и активное исследование дендримерных молекул, обладающих эффектом «молекулярной антенны», с фрактальной структурой. Дендримеры — это древовидные ветвящиеся полимеры, молекулы которых имеют большое число разветвлений. В частности, полиитиофены дендритной структуры с атомом кремния в качестве центра ветвления также обладают свойствами «молекулярных антенн»: в силу своей специфической архитектуры они способны безызлучательно передавать энергию от периферии к центру, в результате происходит эффективное поглощение света в широком диапазоне спектра и излучение — в узком, более длинноволновом диапазоне. По-видимому, макромолекулы могут возбуждаться не только оптическим, но и радиочастотным излучением. Устройства молекулярной структуры и их оптические свойства очень интересны с точки зрения не только научных, но и будущих технических приложений органической наноэлектроники.

Одной из наиболее перспективных областей нанотехнологии является синтез углеродных наноматериалов — фуллереноподобных структур, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых,

каркасных, макромолекулярных систем. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки или нанотрубулены, которые при диаметре 1–50 нм и длине до нескольких микрометров образуют новый класс квази-одномерных нанообъектов. В настоящее время основное внимание уделяется квантово-механической трактовке одномерных нанопроводников и нанотрубок. Главная и до сих пор нерешенная проблема наноантенн — это применение их для связей между нано- и микроэлектронными узлами и блоками на макроскопическом уровне. Наноантенны могут быть использованы и в качестве *ректенны*, т. е. в качестве антенной решетки из полупроводниковых диполей, воспринимающих микроволновое излучение и преобразующих затем его в энергию постоянного тока (выпрямляющая антенна). Если предположить, что фрактальность в наномире является одним из законов формирования структур, то мы естественно придем к фрактальным наноантеннам. В частности, по скейлинговому закону можно контролировать подключение подмножества углеродных нанотрубок, размещенных вертикально на подложке. Заметим, что теория и техника наноантенн и электродинамика углеродных нанотрубок находятся в активной разработке [107].

2.7. Эффекты дальнего действия в наномире

2.7.1. Эффекты дальнего действия в наноразмерных структурах

Произошедший в науке, технике и технологии переход от макромира к микромиру и весьма активно происходящее освоение наномира принесло много новых и чрезвычайно интересных сведений, касающихся тонких и ранее малозаметных эффектов, возникающих в казалось бы досконально изученных процессах и явлениях. Когда исследователи имели дело с большими объемами исследуемых материалов (и значительными по величине энергетическими воздействиями на эти материалы или исследуемые процессы), незначительные (а иногда и достаточно существенные) экспериментально обнаруживаемые отклонения от общепринятых трактовок тех или иных явлений легко списывались на недостаточную точность проводимых исследований, наличие неучтенных погрешностей или вообще на стохастический характер исследуемых процессов, который приводит к наличию спонтанных и неустраняемых флуктуаций. Мощные энергетические воздействия на значительные объемы и массы исследуемых объектов не оставляли места для анализа тонких моментов и близких к фоновым шумам эффектов.

Особое внимание среди прочих аспектов нанотехнологии привлекают достаточно давно обнаруженные эффекты дальнего действия, заключающиеся в переносе какого-либо свойства, особенностей структуры или просто определенной информации, присущей объекту, в том числе и наноразмерному, на значительное расстояние и через разнообразную среду (жидкую, кристаллическую или аморфную) или вообще при кажущемся отсутствии какой-либо среды.

Поскольку все реально существующие системы можно считать открытыми, т. е. обменивающимися с окружающей средой веществом, энергией и информацией, представляет интерес оценить обнаруженные эффекты дальнего действия именно в этой последовательности. Из общезначимых представлений

можно предположить, что на эффект дальнего действия, безусловно, оказывает свое влияние среда, посредством которой к объекту поступает вещество, энергия или информация (сигнал). Эта среда в любом случае представляет собой весьма сложное образование из материальных компонентов и разнообразных полевых структур, как природного геофизического характера, так и техногенного. Игнорировать их нельзя, а полностью избавиться невозможно, так как даже при достижении сверхвысокого вакуума в 10^{-13} – 10^{-12} торр и изоляции камеры не удастся полностью исключить воздействие электромагнитных, акустических (через конструкционные элементы и оснастку вакуумной камеры) и гравитационных полей. Эксперименты по исследованию плазменно-пылевых кристаллов, проводившиеся на борту советской космической станции «Мир» и Международной космической станции, осуществлялись в условиях хотя и микро-, но гравитации и под воздействием электромагнитного излучения и ливня космических частиц высокой и сверхвысокой энергии.

Имеются основания предположить, что оптимальное взаимодействие сигнала со средой обеспечивает минимальное его искажение и сохранение структурной целостности. Для реализации эффекта дальнего действия мощность воздействия не является приоритетной, она необходима, но не больше, чем пороговая. Упорядоченность и информационность сигнала, определяемая его структурной композицией, становятся важнейшим и определяющим фактором, и развитие возможности упорядоченного влияния надо искать в сфере структуризации управляющих полей [108].

2.7.2. Эффект ориентированной кристаллизации через аморфную среду

Разработка методов декорирования и использование высокоразрешающей электронной микроскопии и электронографии позволили проводить исследования строения кристаллических поверхностей на наноуровне — атомарном или близком к нему уровне. Метод декорирования заключается в напылении тонкого слоя декорирующих частиц (атомов Au, Pt и др., молекул полупроводников или диэлектриков), осаждающихся преимущественно в виде отдельных частиц или нанокластеров на участках сосредоточения микрополей, и последующем снятии реплик с включениями декорирующих частиц. Он позволяет исследовать не только геометрическую структуру поверхностей, но и микрополя, скопления точечных дефектов, ступени роста кристаллических граней и т. д. Впервые на эффект дальнего действия при зарождении и росте кристаллов обратили внимание Г. И. Дистлер и его сотрудники (1960-е гг.), которые экспериментально доказали, что существует возможность ориентированной кристаллизации через аморфные граничные слои в условиях отсутствия непосредственного контакта между кристаллической подложкой и осаждаемым веществом.

Поскольку непосредственный контакт подложки с наносимым материалом абсолютно исключался, по всем общепринятым канонам, наносимый материал должен был образовать аморфные структуры или, в крайнем случае, поликристаллические. Тем не менее, на внешней стороне граничных слоев были получены монокристаллические пленки многих веществ с высокой степенью ориентации [109]. На рис. 2.11 представлены результаты по ориентированной

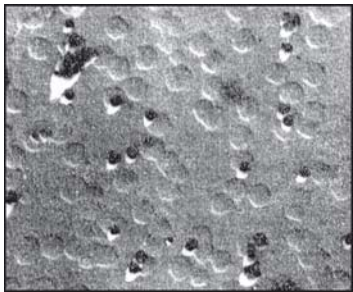


Рис. 2.11. Ориентированная кристаллизация золота

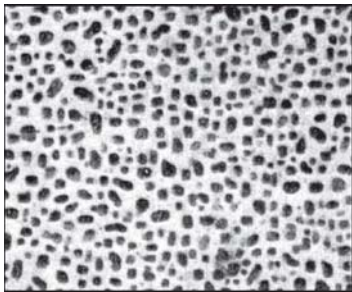


Рис. 2.12. Ориентированная кристаллизация сернистого свинца

кристаллизации золота через буферную пленку аморфного углерода толщиной 10 нм, на рис. 2.12 — результаты экспериментов по ориентированной кристаллизации сульфида свинца (II) на монокристаллах слюды через слой нитроцеллюлозы толщиной 150 нм [110].

Этими же авторами исследовался механизм дальнего действия при выращивании полупроводниковых монокристаллических пленок CdS методом химической газотранспортной реакции на граничных слоях углерода и монооксида кремния, нанесенных на поверхность слюды. Слои CdS получались непосредственно на поверхности слюды (рис. 2.13, *а* — контрольный образец), через слой монооксида кремния толщиной 10–20 нм (рис. 2.13, *б*), через слой

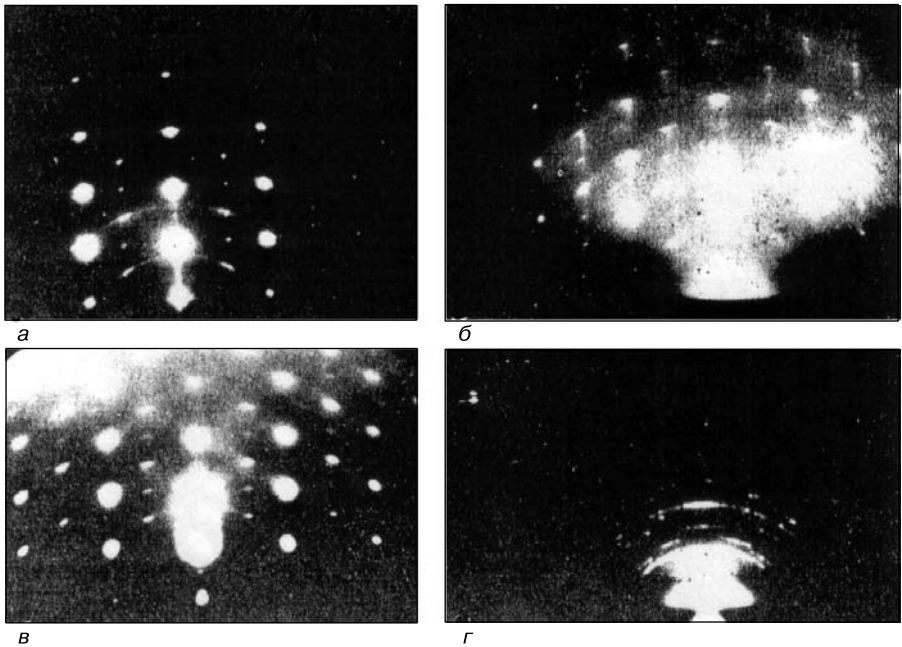


Рис. 2.13. Электронограммы на отражение от слоев CdS. Пояснение см. в тексте

аморфного углерода 10 нм (рис. 2.13, в), через граничный слой углерода толщиной 20 нм (рис. 2.13, г — толщина граничного слоя больше критической и слой потерял информационные свойства, в результате пленка получилась поликристаллической). Эффект дальнего действия в этом случае связан с толщиной буферного слоя.

Полученные на поверхности буферного слоя пленки обладали значительно более гладкой поверхностью, чем контрольные образцы, выращенные непосредственно на слюде. Проводились эксперименты и по получению тонких пленок теллурида свинца и золота на монокристаллических подложках NaCl, KCl и LiF методами термического вакуумного напыления и катодного распыления по механизму дальнедействующей кристаллизации. Поверхность подложек была практически ювенильной, поскольку кристаллы раскалывались непосредственно перед нанесением аморфных буферных пленок углерода толщиной до 20 нм, при этом часть подложки оставалась незапыленной в качестве контрольного участка. При этом пленки, полученные по дальнедействующему механизму, получают монокристаллическими с качеством, существенно лучшим, чем выращенные на контрольных участках. Последние имеют островково-сетчатую структуру, являющуюся промежуточной стадией роста. А пленки, полученные на границе аморфного слоя, являются монокристаллическими, причем ориентация совпадает с ориентацией монокристаллической подложки.

На рис. 2.14 приведены микрофотографии и результаты микродифракции с поликристаллических пленок золота, полученных на поверхности граничного углеродного слоя толщиной свыше 12 нм. Качество и сплошность этих пленок лучше, чем у контрольных образцов. Пленки, полученные по дальнедействующему механизму, обладают также повышенными механическими характеристиками (например, прочностью) по сравнению с контрольными образцами. Они практически свободны от внутренних напряжений и более однородны по своей реальной структуре. Выращиваемые пленки становятся сплошными на необычно ранней стадии кристаллизации. Причем при выходе за пределы критического нанометрового слоя эффект утрачивается.

Анализ полученного экспериментального материала привел авторов вышеупомянутых исследований к предположению, что на поверхности и в объеме кристалла-подложки существуют заряженные локальные активные центры, представляющие собой точечные дефекты и их микро- и макроскопления. Это обуславливает возникновение в дифракционно-аморфных граничных слоях индуцированной поляризационной структуры, способной передавать и сохранять структурную информацию. Расположенные в объеме и на поверхности активные заряженные центры могут образовывать поляризационно заряженные мостики нанометрового размера, способные передавать структурную информацию на значительные расстояния через буферные слои.

Линейные поляризационные мостики в твердых телах, включая биологические объекты, являются своеобразными проводящими каналами, миграция зарядов и энергии происходят преимущественно по ним. Также вероятно, что по этим проводящим каналам протекает и миграция атомов и молекул с возможными коллинеарными и неколлинеарными прыжками частиц. Аморфные

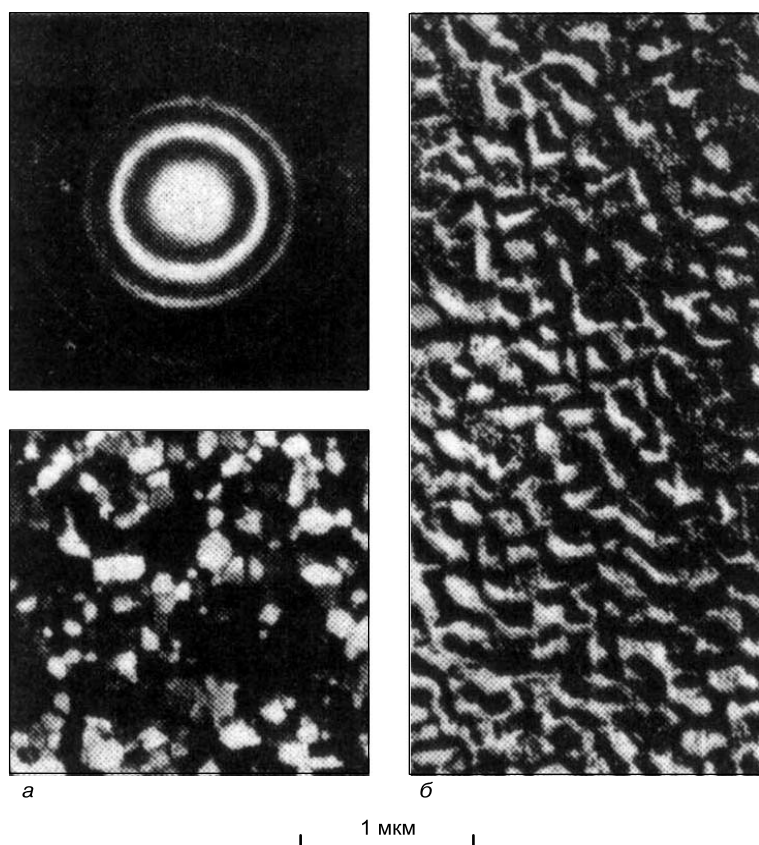


Рис. 2.14. Микродифракция пленок золота: *a* — на просвет, *б* — реплика

граничные слои, как было экспериментально установлено, не только передают структурную информацию, но и запоминают ее после отделения от поверхности кристаллов.

Можно полагать, что именно сетчатая структура реальных кристаллов является информационной структурой, ответственной за многие структурно-чувствительные свойства кристаллов. Можно также предположить, что из существования сетчатой структуры вытекает существование в реальных кристаллах субрешетки электрически активных точечных дефектов (своеобразной наноразмерной упорядоченной структурой), которая часто бывает сильно искажена.

Совершенно неожиданным оказалось обнаружение информационных свойств у граничных металлических слоев. Ранее граничные слои не готовились из металлов, поскольку априори принималось (на основе макроскопических свойств металлов), что металлические граничные слои полностью экранируют потенциальный рельеф поверхности твердых тел, «закорачивают» электрически активные центры и, следовательно, не обладают информационными свойствами, отражающими электрические свойства кристаллов-подложек.

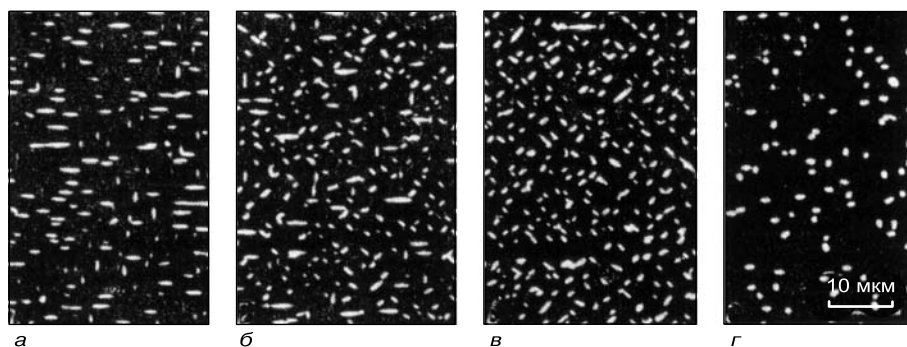


Рис. 2.15. Ориентированная кристаллизация антрахинона на буферных слоях серебра толщиной: *а* — менее 10 нм; *б* — 12 нм; *в* — более 15 нм; *г* — на контактной стороне

Однако оказалось, что на внешней стороне даже поликристаллических металлических граничных слоев происходит ориентированная кристаллизация декорирующих веществ. На рис. 2.15 иллюстрируется ориентированная кристаллизация антрахинона на буферных слоях серебра разной толщины. Приведены двуосные текстуры кристаллов антрахинона, возникающие на внешней стороне поликристаллических граничных слоев серебра. Интересно, что оси текстуры изменяют свою ориентацию при увеличении толщины слоев серебра. Так, при толщине слоев более 10 нм оси текстуры изменяются от направления $\langle 110 \rangle$ к $\langle 100 \rangle$ кристалла NaCl, служившего основной подложкой. Контактные стороны граничных слоев серебра запоминают структурную информацию и после отделения слоев от кристаллов NaCl (рис. 2.15, *г*). Передача и запоминание структурной информации осуществляются, следовательно, аналогичным образом полупроводниковыми, диэлектрическими и металлическими граничными слоями, причем толщина наноразмерного буферного слоя влияет на эффект передачи информации.

Есть основания предполагать, что и в металлических монокристаллах существует информационная полупроводниковая и/или диэлектрическая наноразмерная структура типа сети, что позволяет рассматривать с единой позиции многие процессы, в частности кристаллизацию, протекающие на поверхности и в объеме неметаллических и металлических монокристаллов [111].

Исключительно важным результатом проведенных Г. И. Дистлером экспериментальных исследований является также обнаружение закономерностей в изменении сетчатой наноразмерной структуры в результате различных внешних воздействий. К таким воздействиям относится облучение гамма-квантами (во время которого происходит перезарядка центров, что приводит к исчезновению некоторых линейных элементов сетчатой структуры), химическое или ионное травление и воздействие различных полей. Участки пленки, соответствующие протекающему на электрически наименее активных участках поверхности подложек латеральному росту, обладают другими свойствами (в частности адгезией к подложке), чем участки, соответствующие электриче-

ски активной сетчатой структуре. Процессы кристаллизации вследствие высокой электрической напряженности на дефектах проходят в исключительно сильных электрических микрополях и вблизи активных центров поверхности кристаллов-подложек. При этом в граничных металлических слоях образуются локальные полупроводниковые и/или диэлектрические соединения металлов, в которых индуцируются поляризационные микроструктуры электротно-го типа.

Активные центры, ответственные за зародышеобразование, могут одновременно быть центрами окраски, адсорбции, люминесценции, свечения, прилипания, рекомбинации и захвата, катализа и других объемных и поверхностных процессов в кристаллах, а значит, и информационными центрами. Электронная наноструктура активных центров может изменяться при различных внешних воздействиях, облучении или наложении электрических полей, и в результате меняется активность центров. Определяющую роль начинают играть активные центры другого уровня, поскольку точечные дефекты в кристаллах расположены двояким образом: одна часть дефектов образует решетку или решетки, а другая часть дефектов находится вне этой решетки на некоторых средних расстояниях друг от друга. Имеют место далеко идущие аналогии между физическими и физико-химическими гетерогенными процессами и биологическими матричными репликационными процессами [112].

Опираясь на современные представления, мы склонны утверждать, что активные электрические центры, обладая информационной составляющей, образуют фрактальные системы и подсистемы разного уровня, которые могут быть проявлены как инициаторы процессов образования кристаллов, причем на разном уровне, в том числе под воздействием (желательно резонансного характера) внешних электрических полей или облучении электромагнитным полем. При этом структура таких уровней и подуровней будет формироваться по принципу снизу–вверх: от атомов через наносостояние к микро- и, возможно, макросостоянию.

Физическая предпосылка процесса декорирования — образование наноразмерных кластеров на нерегулярностях поверхности. При переходе от островковой пленки к сплошной (в случае конденсации металла или другого проводящего вещества) происходит нейтрализация активных центров даже в случае совершенно ничтожных по толщине промежуточных слоев, которые нейтрализуют ориентирующее влияние не только инородных подложек, но и подложек самого кристаллизующегося вещества [113].

На поверхности кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского, и в кристаллах, выращенных гидротермальным методом, было обнаружено нанослоистое распределение дефектной структуры. Наблюдаемые нанослои не имели корреляции с изученными ранее макрослоями, в которых периодичность составляла десятки и сотни микрометров. Таким образом в системе кристалл–расплав или кристалл–раствор существуют, по крайней мере, две системы периодических (или псевдопериодических) колебаний. Система макроколебаний определяется скоростями вытягивания и вращения кристаллов и асимметрией теплового поля кристаллизационной аппаратуры, а система нанокосебаний связана с механическими микровибрациями аппаратуры

и микроколебаниями температуры, что приводит к микрофлуктуациям процесса кристаллизации.

Дальнействующее влияние локальных активных центров может объяснить на первый взгляд парадоксальное явление, заключающееся в улучшении степени ориентации осажденных в вакууме слоев по мере увеличения их толщины. На первых стадиях осаждения обычно возникает несколько видов ориентации образующихся кристаллов, а затем, когда толщина слоев достигает нескольких десятков нанометров, практически остается только одна преимущественная ориентация. Объяснение заключается в том, что сам осаждаемый слой имеет диффузионный характер и играет роль промежуточной пленки, элиминируя действие активных центров, характеризующихся наименьшими сферами дальнего действия влияния. В результате «выживают» наиболее активные эпитаксиальные центры с максимальной сферой влияния, и на определенной стадии осаждения в слое остается только одна преимущественная ориентация. Существование энергетически различных неэпитаксиальных и эпитаксиальных активных центров может также объяснить такой феномен, как необходимость наличия некоторых загрязнений для получения высокой ориентации осаждаемых в вакууме слоев. Как показывают эксперименты по декорированию, кристаллизация во многих случаях начинается не на микроступеньках, а инициируется активными наноразмерными центрами, которые находятся не только непосредственно на поверхности, но и в приповерхностном слое.

Возможность передачи информации как самими кристаллами, так и твердыми и жидкими граничными слоями, образующимися на поверхности кристалла, указывает на важнейшую роль механизмов обратных связей в гетерогенных процессах. При этом реакционные среды могут существенно влиять на элементы программы соответствующих процессов, записанных на матрицах, т. е. изменять объем и характер информации, считываемой при кристаллизации и других гетерогенных процессах. К гетерогенным физическим и физико-химическим процессам, как и к биологическим процессам, применим принцип самоорганизации, когда для эффективного использования матриц необходимы среды с определенными свойствами. Этот вывод представляется исключительно важным. Практическое применение эти эффекты могут найти в процессах получения высокоупорядоченных малодефектных наноразмерных пленок (через соответствующим образом подобранные буферные слои) и управления свойствами получаемых пленок за счет изменения параметров буферных слоев.

2.7.3. Эффект дальнего действия, возникающий при энергетическом воздействии на систему

Изменение дислокационной и микродефектной структуры кремния на глубинах, весьма существенно превышающих пробеги имплантируемых частиц в твердом теле при облучении ионами средних энергий, было впервые обнаружено исследователями группы П. В. Павлова в Горьковском (ныне Нижегородском) госуниверситете более 30 лет назад. Тогда же это явление получило название «эффект дальнего действия» применительно к процессам высокоэнергетичной

обработки твердого тела. Сущность обнаруженного эффекта состояла в фиксации изменения числа микродефектов типа дислокационных петель или их скоплений (размером порядка 100 нм — 10 мкм) на аномально больших (на несколько порядков больше, чем это вытекало из общепринятых представлений) расстояниях от облучаемой поверхности и в выходе дислокаций на поверхность кремниевой подложки, противоположной облучаемой [114].

Впоследствии фиксировался эффект изменения механических, электрических и оптических свойств материалов с различными типами межатомных связей на аномально больших расстояниях от точки имплантации. Этот эффект может усиливаться при облучении кристаллов кремния через различные структурно неоднородные слои (аморфный и пористый кремний, дефектные слои, возникающие после механической обработки или окисления и т. д.) на глубинах, превышающих пробеги ионов. Отмечено, что концентрация микродефектов может как уменьшаться, так и увеличиваться. Одновременно образуются кластеры из микро- и нанодфектов, которые представляют собой мелкие скопления размером менее 10 нм.

Переход в нанотехнологическую область, связанный с необходимостью исследовать существенно меньшие, чем при микротехнологии, локальные области, сразу выявил новые эффекты. При облучении низкоэнергетичными ионами (5 кэВ) пластин GaAs измененная область наблюдается на глубине, на порядок большей пробега ионов. При увеличении дозы облучения с $0,9 \cdot 10^{19}$ ион/см² до $3,5 \cdot 10^{19}$ ион/см² нижняя граница измененного слоя сдвигается с 40 нм до 140 нм вглубь, как это показано на рис. 2.16, на котором приведено поперечное сечение облученных образцов GaAs. Поскольку каскадное перемешивание ионным пучком приводит к образованию уплотненной области в мишени, за счет радиационно-стимулированной диффузии уплотненная область может распространяться за пределы средней глубины проникновения ионов [115].

Эффект дальнего действия обнаруживается также при облучении различных структур потоком ускоренных электронов. Потоком электронов с энергией 4 МэВ облучались структуры α -Fe толщиной 500 мкм с хромовым покрытием и без него. Облучение образцов без покрытия не выявило каких-либо особенностей. При облучении образцов с покрытием атомы хрома после облучения оказывались распределенными по всему объему материала, образуя твердый раствор. При этом концентрация хрома по данным рентгеноструктурного анализа была более высокой в слое, наиболее удаленном от облученной поверхности с покрытием. Таким образом, зафиксирован аномальный массоперенос

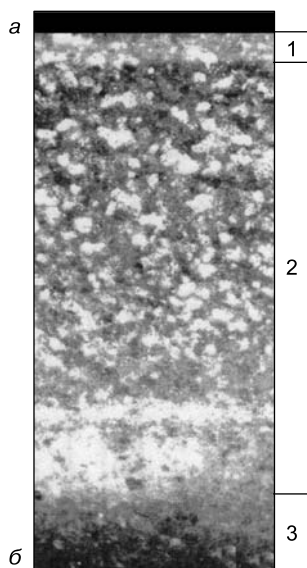


Рис. 2.16. Облученные образцы GaAs: 1 — область каскадного перемешивания; 2 — область структурного дальнего действия; 3 — кристаллический GaAs

атомов хрома на расстояние порядка 400–500 мкм, который происходит однородно по сечению образца и вызывает фазовые и структурные изменения в облучаемом материале [116].

При облучении потоком низкоэнергетичных (500 эВ) электронов пленок органического негативного электронорезиста на основе синтетического циклоауэчука толщиной 100–300 нм обнаружен факт полимеризации резиста на всю его глубину при увеличении дозы экспозиции на порядок. При этом пробег электронов по современным представлениям не превышает десятков нанометров. Рассматривалась возможность образования в поверхностном слое резиста заряженной области, под воздействием которой возможна была полевая эмиссия электронов из подложки с последующей прошивкой всего резистного слоя и полимеризацией. Нанесение на поверхность резиста тонкого слоя алюминия полностью снимает поверхностный заряд, но не влияет на эффект дальногодействия. Экспериментальная проверка некоторых других гипотез также не внесла ясности в этот вопрос, понимание которого до сих пор отсутствует [117, 118].

Представляют интерес эффекты дальногодействия при воздействии на различные структуры энергии электромагнитного поля преимущественно оптического диапазона. При обработке поверхности фольг толщиной 18 мкм из пермаллоу-79 лазером малой мощности ($0,25 \text{ Вт/см}^2$) с длиной волны 0,95 мкм в непрерывном режиме на поверхности фольг наблюдаются изменения микротвердости не только с облучаемой стороны, но и в большей степени с противоположной. Эффект свидетельствует о возможности нетермического распространения структурных изменений на большие расстояния от области поглощения энергии.

По всей видимости, обнаруженный феномен связан с генерацией упругих волн и их воздействием на исходные протяженные дефекты, а также ролью внутреннего фотоэффекта, инициирующего эмиссию электронов из металла в естественный оксид с последующим сообщением атомам оксида импульсов энергии для генерации упругих волн. Таким же образом обработка кремниевых пластин некогерентным и немонохроматическим светом с плотностью мощности $0,1\text{--}1,5 \text{ Вт/см}^2$ вызывает повышение микротвердости на необлученной стороне пластины до 25%. Причем структурные изменения, влияющие на микротвердость, затрагивают в основном тонкий приповерхностный слой, прилегающий к необлученной стороне. Сохранение этого эффекта в течение длительного времени позволило назвать его эффектом фотомеханической памяти. Необходимым условием существования эффекта фотомеханической памяти металла является наличие наноразмерного слоя оксида на облучаемой стороне фольги. Такой оксид представляет собой переменную по составу систему [119].

Можно сделать вывод, что структура металла обладает способностью хранить информацию о внутрискруктурных связях на наноуровне даже после воздействий различной природы, что нам кажется весьма важным. Тот факт, что для одного и того же материала могут реализовываться случаи, когда эффект выражен и когда он не проявляется, говорит о возможности управлять этой информацией.

Итак, во всех экспериментах по инициируемому воздействию энергии эффекту дальнего действия общим является структурное состояние объектов исследования. Это твердотельные системы, во всем объеме которых или только в поверхностном слое имеется высокая концентрация как протяженных дефектов, так и наноразмерных: дислокаций, дефектов упаковок, границ зерен и субзерен. Предполагается существование в подобных объектах особого коллективного механизма изменения структурного состояния и трансляции такого изменения на расстояния, превышающие локальную область выделения энергии. В качестве универсального механизма предлагается концепция возбуждения упругих волн, деформационных волн, волн переключения или каких-либо других волновых процессов, скорее всего — даже резонансного характера, образование цепочечных наноразмерных структур, переносящих структурную информацию по поляризационному механизму.

Контрольные вопросы к главе 2

1. Существует ли в нанотехнологии зависимость функциональных свойств от геометрических размеров?
2. В чем состоит особенность тонких пленок с точки зрения нанотехнологии?
3. Может ли фазовый состав наноразмерных систем отличаться от фазового состава этих же веществ, находящихся в массивном состоянии?
4. Что такое «внутризонное рассеяние»?
5. Приведите примеры нульмерных, одномерных, двухмерных и трехмерных дефектов в твердом теле.
6. Какие следствия возникают в наночастице вследствие большой доли поверхностных атомов?
7. Как можно получить ювенильную поверхность?
8. К чему приводит большая доля поверхностных атомов в наночастицах и наноразмерных пленках?
9. Что представляют собой информация и структура согласно данным работ школы В. Б. Алесковского?
10. Зависят ли энтропия и количество информации от способа структуризации исходного материала?
11. В чем принципиальная разница между обычным евклидовым пространством и биологическим или физическим пространствами с точки зрения идей И. Р. Пригожина?
12. Что такое «апериодический кристалл» с точки зрения Э. Шрёдингера?
13. Связана ли проблема невоспроизводимости с формированием твердотельной структуры как нелинейной самоорганизующейся системы?

14. В чем сходство предела воспроизводимости и соотношения неопределенностей Гейзенберга?
15. В чем сущность парадокса Эйнштейна–Подольского–Розена?
16. Что такое «кубит»?
17. В каком виде поступает к нам информация об объектах наномира и почему?
18. В чем смысл понятия «диссипативный резонанс»?
19. В чем смысл понятия «стохастический резонанс»?
20. Что такое «фрактальная размерность»? В чем ее отличие от евклидовой?

САМООРГАНИЗАЦИЯ И СИНЕРГЕТИКА В НАНОМИРЕ

Начавшееся освоение наномира, во многом пока еще на уровне экспериментальных лабораторных исследований, поставило проблему изучения процессов самоорганизации во главу угла. Практическое воплощение наноразмерных структур в виде реальных систем возможно только с применением групповых методов синтеза и обработки, а ключом к ним являются процессы самоорганизации, позволяющие одновременно реализовывать технологический процесс на всей поверхности или во всем объеме образца.

Как отметил академик Ю. Д. Третьяков, «возможность манипуляции одинокими наночастицами принципиально ограничена, ограничен и круг получаемых объектов, поэтому единственным альтернативным подходом к организации сложных систем из отдельных элементарных блоков может служить самоорганизация или самосборка. Однако контроль процессов самоорганизации представляет собой сложнейшую задачу, требующую понимания не только межчастичных взаимодействий, но и знания таких физико-химических характеристик, как конфигурация электронной плотности на поверхности кристаллита, параметры упругости и деформируемости частицы, кинетические факторы и т. д. В то же время управление процессами самосборки обеспечит мощный инструмент для создания наноструктурированных систем» [120].

Свойства наноматериалов, как и любых других материалов, зависят от их химического состава, структуры, морфологической организации, размера, размерности и степени упорядочения составляющих их нанофрагментов. Естественными способами получения наноматериалов могут быть самосборка и самоорганизация. Самосборка — процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие» как части целого результирующую сложную структуру. Возникновение наноструктурного упорядочения при самосборке контролируется главным образом конкуренцией различных сил, имеющих чаще всего молекулярную природу наподобие гидрофильно-гидрофобных взаимодействий, сил гравитации, ван-дер-ваальсовых или кулоновских взаимодействий. Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе. Это возможно за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонентов на более низких уровнях, на которых действуют свои локальные законы, отличные от законов коллективного поведения самой

упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких структурных уровнях.

Для создания новых методов в технологии наноматериалов, включающих процессы самосборки и самоорганизации, необходимы исследования по следующим направлениям.

1. Механизмы формирования наноматериалов за счет консервативной и диссипативной самоорганизации.
2. Особенности темплатного синтеза одно-, двух- и трехмерных наноматериалов с функциональными и полифункциональными свойствами.
3. Синергизм физико-химических воздействий как путь к созданию новых поколений наноматериалов.
4. Процессы формирования объемных и планарных наноструктурированных материалов в результате интенсивной пластической деформации металлов и сплавов, спинодального распада твердых растворов и кристаллизации аморфных фаз.
5. Закономерности формирования пространственно-упорядоченных массивов наночастиц с использованием нанореакторов различной природы и размерности.
6. Физико-химические методы создания искусственных наноструктур в пространственно-ограниченных коллоидных системах, основанные на опыте функционирования живых систем.
7. Механизмы поверхностной функционализации нульмерных (квантовые точки), одномерных (нанотрубки) материалов и монослоевых дисперсий.
8. Возможности формирования наносистем, нанокомпозитов и нанопустройств на основе краун-эфиров, криптанов, порфиринов, фталоцианинов.
9. Создание наноматериалов, способных реагировать на магнитные, оптические, термические, химические и механические воздействия.
10. Перспективы использования координационных соединений как предшественников наноструктурированных материалов с различной размерностью.
11. Механизмы кластерообразования в жидких, твердых и парообразных системах.
12. Возможности использования сверхкритических сред для создания уникальных наноструктур и наноматериалов.
13. Механизмы сборки индивидуальных наночастиц в планарные и объемные наноматериалы, включая коллоидные и фотонные кристаллы.
14. Лазерные воздействия как путь к созданию новых наноструктур и наноматериалов.
15. Объединенные процессы синтеза и сборки наночастиц в объемные или планарные макроскопические структуры.
16. Использование методов сканирующей зондовой микроскопии для сборки сложных наноструктур на основе графена, фуллеренов, металлических кластеров, полупроводниковых нанокристаллов.

17. Перспективы развития белковой инженерии в создании трехмерных наноматериалов, сочетающих биологические и небιологические функциональные фрагменты.
18. Процессы поверхностной адсорбции как эффективное средство воздействия на оптические свойства нанокристаллических материалов.
19. Возможности диверсификации структуры и свойств нанодисперсных функциональных материалов при использовании плазмохимических и гидротермальных процессов.
20. Перспективы развития «мягкой» нанотехнологии, основанной на применении «умных» полимеров как наноразмерных актюаторов, использующих энергию химических превращений для механических деформаций.
21. Процессы планарной или трехмерной микропечати интегрированных устройств (солнечных элементов, гибких дисплеев, радиочастотных меток, сенсоров и пр.).
22. Процессы создания термически стабильных аэрогелей и аэрогелей со специальными функциональными свойствами.
23. Особенности получения наноматериалов для химических источников тока, топливных элементов, газовых и биологических сенсоров с «молекулярным распознаванием».
24. Способы получения эффективных катализаторов фотолиза воды для водородной энергетики и фотодеградаций промышленных отходов в экологии.
25. Способы осаждения функционализированных слоев на поверхность керамических и металлических микрофильтров и пен для создания мезопористых фильтрующих мембран для химической технологии, экологии и медицины.
26. Эффективные способы изготовления энергонезависимых устройств долговременного хранения информации сверхвысокой емкости.
27. Процессы создания новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе сверхтонких ($\sim 3\text{--}5$ нм) слоев оксидов металлов [121].

Несмотря на значительное число публикаций по супрамолекулярной химии, природа самоорганизации в супермолекулах и супрамолекулярных кристаллах остается практически неизученной. Эта неопределенность относится даже к терминологии, используемой в супрамолекулярной химии. В первую очередь речь идет о так называемых процессах самосборки и самоорганизации, которые иногда (но далеко не всегда) различают. Термин «самосборка» имеет более широкое содержание. Он включает любые виды спонтанного связывания компонентов с использованием как ковалентного, так и нековалентного взаимодействий. Самоорганизация включает взаимодействие систем, способных к спонтанному возникновению порядка в пространстве и/или во времени, пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок как в равновесных, так и в неравновесных диссипативных структурах, затрагивает только нековалентный, супрамолекулярный уровень, приводит к образованию полимолекулярных ансамблей за счет специфически взаимодействующих актов распознавания молекулярными компонентами друг друга.

Чем выше степень и размерность пространственной организации фрагментов, тем с большим основанием их можно рассматривать как организованные (молекулярные слои, мембраны, мицеллы, коллоиды, жидкие кристаллы, молекулярные кристаллы). Таким образом, самоорганизация включает согласованное взаимодействие между частями и интеграцию этих взаимодействий, обуславливающие коллективное поведение системы (наблюдаемое, например, при фазовых переходах или при возникновении пространственных и временных волн).

Соотношение консервативной и диссипативной самоорганизации в процессах эволюции физико-химических систем с образованием супермолекул пока не изучено. Достаточно сложная комбинация диссипативной и консервативной самоорганизации, основанной соответственно на случайности и необходимости, направляет такую эволюцию. Решающую роль в формировании супермолекул играют процессы консервативной самоорганизации, но изучение диссипативных неравновесных процессов, подобных происходящим в биологических системах, составит главную задачу супрамолекулярной химии на будущем этапе ее развития. Важную роль в образовании супермолекул играет предыстория, или топохимическая память, равно как и темплатный эффект, осуществляемый центральным ионом или молекулой по отношению к другим фрагментам образующихся супермолекул. В результате самосборки последних возможно создание новых функциональных материалов [121].

С точки зрения В. И. Ролдугина, интерес к процессам самоорганизации частиц обусловлен несколькими причинами. Во-первых, их исследование позволяет понять закономерности поведения наноразмерных объектов в различных условиях. Во-вторых, самоорганизованные ансамбли наночастиц проявляют новые и зачастую неожиданные свойства. В-третьих, если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли — это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. При создании таких устройств предполагается целенаправленное размещение частиц на твердых подложках, поэтому изучение поведения наночастиц на межфазных поверхностях в значительной мере диктуется практическими потребностями. При этом открывается возможность создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущем наночастицам свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли. Попытки смоделировать реальные процессы самоорганизации, наблюдаемые в биологических системах, стимулируют упомянутые выше исследования [122].

3.1. Процессы самоорганизации и синергетика

Вопросы о том, как устроена природа, как природные объекты развиваются и эволюционируют, и каким образом материя самоорганизуется, волновали еще греческого философа Демокрита (ок. 470–370 до н.э.). Тогда же существовала и точка зрения Платона (427–348 до н.э.), который полагал, что материальный мир есть проекция структуры более высокого порядка идеального сверхъестественного мира, что избавляло от необходимости задумываться о многих

вещах, поскольку они есть проекция совершенно непостижимых для нас явлений этого самого сверхъестественного мира. Поскольку мы не придерживаемся концепции влияния сверхъестественного мира и сверхъестественных явлений на физико-химические процессы и явления, вопрос самоорганизации материи и эволюционных путях ее развития является для нас исключительно важным.

Гипотеза об упорядочении в сложной системе за счет ее внутренней динамики высказывалась Р. Декартом (1596–1650). Термин «самоорганизация» известен довольно давно, еще с начала XIX в. Немецкий философ Ф. В. Шеллинг (1775–1854) в своей философии природы писал: «Организация производится сама собой, возникает из себя...» Уже тогда Шеллинг применил слово «самоорганизация» [21]. Пионером естественнонаучных исследований самоорганизации следует считать Г. фон Гельмгольца (1821–1894), изложившего в книге «Теория звуковосприятия» важные принципы, которые потом расширил лорд Рэлей (1842–1919) в книге «Теория звука». Французскому математику А. Пуанкаре (1854–1912) мы обязаны созданием математических основ теории самоорганизации. Основатель статистической физики Л. Больцман (1844–1912) исследовал уже различные проблемы самоорганизации и эволюции. Э. Шрёдингер (1887–1961) в известной книге «Что такое жизнь с точки зрения физики?» разработал физические основы процесса формирования порядка, а наш соотечественник И. Р. Пригожин (1917–2003) преобразовал его качественные математические законы в обоснованную естественнонаучную теорию. Именно им были решены основные вопросы в формировании современного понятия «самоорганизация». Большой вклад в развитие математических принципов теории самоорганизации внесен выдающимися математиками А. Н. Колмогоровым (1903–1987) и Н. Н. Боголюбовым (1909–1992). В начале 1960-х гг. Э. Лоренц (1917–2008) исследовал проблемы самоорганизации и сформулировал основополагающие идеи в рамках понятия хаоса. Ему принадлежит термин «эффект бабочки», заключающийся в том, что в хаотическом мире трудно предсказать, какие вариации возникнут в данное время и в данном месте, ошибки и неопределенность нарастают экспоненциально с течением времени, поэтому бабочка, взмахивающая крыльями в Айове, может вызвать лавину эффектов, которые могут достигнуть высшей точки в дождливый сезон в Индонезии.

Понятия самоорганизации, самосборки и самосогласования являются совершенно обычными и привычными для биологии и для других наук, изучающих живую природу. Действительно, без интуитивного представления о возможности самоорганизации, саморазвития невозможно представить себе, каким образом из двух слившихся клеток образуется, постепенно развиваясь, исключительно сложная структура биологического организма из согласованно функционирующих 250 типов различных клеток. В венце своем, человеке «разумном», эта система обладает исключительной приспособляемостью и толерантностью. Взаимодействие таких организмов приводит к созданию самоорганизующегося социума. Весь биологический мир построен на принципах самоорганизации. В неживой природе экспериментальные факты обнаружения процессов самоорганизации встречали ранее, и не так уж давно, крайне нега-

тивную реакцию научного сообщества по принципу «этого не может быть, потому что этого не может быть никогда». Достаточно вспомнить печальную историю реакции Белоусова–Жаботинского.

Появление более тридцати лет назад работ Германа Хакена (доклад на конференции в 1973 г. и программная статья «Кооперативные явления в сильно неравновесных и нефизических системах» в 1975 г.), в которых он излагал основы новой науки, изучающей процессы самоорганизации в неживой природе и названной им синергетикой, не вызвали серьезной критики у научного сообщества. В 1985 г. «Синергетика» Хакена была переведена на русский язык [123]. Термин «синергетика» в переводе с греческого означает «совместное действие». Вводя его в обращение, Хакен вкладывал в него два смысла. Первый — теория возникновения новых свойств у целого, состоящего из взаимодействующих объектов. Второй — теория самоорганизации, объединяющая все методы и процессы, междисциплинарный подход.

При развитии и становлении нанотехнологии как междисциплинарной науки выяснилось, что, как ни странно, термин «самоорганизация», в области супрамолекулярной химии и эволюционной биологии определен иным образом для других феноменов, нежели в синергетике. Кроме того, определение, данное в рамках синергетики, благодаря междисциплинарности этой науки, «расплылось» по разным дисциплинам, потеряв свою четкость.

Изучение сложных и сверхсложных систем на основе синергетики начало развиваться и даже наметился сдвиг от изучения состояний систем к изучению происходящих в них процессов. Г. Хакен предложил называть систему самоорганизующейся, если она без специфического воздействия извне обретает какую-либо пространственную, временную или функциональную структуру. Под специфическим внешним воздействием понимается такое воздействие, которое навязывает системе структуру или функционирование. В случае же самоорганизации система испытывает извне неспецифическое воздействие [124]. Например, жидкость, совершенно равномерно подогреваемая снизу, приобретает в результате самоорганизации специфическую макроструктуру, образуя шестиугольные ячейки Бенара, которые мы рассмотрим далее.

Самоорганизация, в самом общем понимании, означает самодвижение, самоструктурирование, самодетерминацию природных, естественных систем и процессов, когда частицы любого типа (атомы, молекулы, кластеры и т. п.) организуются в упорядоченные структуры без вмешательства экспериментатора.

Сам Г. Хакен определил самоорганизацию так: «Самоорганизация — процесс упорядочения (пространственного, временного) в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов, ее составляющих». Вполне понятно, что самоорганизация происходит не в пустоте, а под сильным воздействием сопряженных систем, и особенно направляющего воздействия силовых полей системы более высокого уровня (в физике — магнитных, электромагнитных, гравитационных полей) [124]. В. Эбелинг приводит свое определение самоорганизации [125]: «Понятие самоорганизации описывает далекие от равновесия процессы, которые посредством движущих сил, действующих в системе, приводят к комплексным структурам». Иными словами,

приводят к определенному порядку. Пригожин утверждал [21]: «Термодинамическое неравновесие — самый главный источник формирования порядка в природе». По Пригожину, состояние равновесия, например, в живой природе означает смерть.

Концепция самоорганизации — последняя в ряду интегративных, холистических теорий человечества, начиная с античной натурфилософии до средневековой философии алхимии, прерванной механистической картиной мира три века назад, и вновь начавшей свое возрождение в XX в.

Теория самоорганизации (синергетика) знаменует сдвиг в парадигме научности знания от редукционистского видения мира к холистическому, целостному его восприятию. Это означает отказ от антропоморфного характера науки в пользу идеи естественности. Картину мира в теории самоорганизации формирует весьма важная идея: одни и те же законы природы, действуя в целостном мире, привели к появлению как простых материальных объектов, так и, через системы органической природы, к появлению человека и сложных социальных образований. Законы физики должны быть органически включены в общие законы самодвижения материи.

В физике синергетика занимается изучением систем, далеких от теплового равновесия. Химические и биологические системы допустимо рассматривать как разновидность физических систем и применять к ним синергетический подход. Согласно Г. Хакену, в синергетике основное внимание сосредоточивается на качественных макроскопических изменениях, которые сопровождаются появлением новых структур или функций. Однако при этом надо иметь в виду, что в физике синергетика начинается с микроскопической формулировки, такой, как уравнения микроскопических состояний, к примеру. В нанотехнологии, биологии и химии более уместен мезоскопический подход, начинающийся с поиска подсистем. Предполагается, что на рассматриваемую систему наложены внешние связи, такие как определенное количество энергии, подводимой к системе. При изменении этого управляющего параметра может возникнуть неустойчивость, вследствие чего система перейдет в новое состояние. Поведение микроскопических частей системы в силу принципа подчинения определяют так называемые параметры порядка (макроскопические переменные). Поэтому возникновение параметров порядка и их способность подчинять микроскопические части системы позволяют ей (системе) находить свою структуру. При изменении управляющих параметров в широком диапазоне системы могут проходить через иерархию неустойчивостей и сопровождающих их структур.

По большому счету, надо признать, что Г. Хакен не сделал никакого открытия, он лишь обобщил имеющийся научный материал и обратил внимание на сходство процессов самоорганизации в различных системах, на согласованность действия элементов самоструктурирующихся систем. В рамках синергетики произошло кооперирование различных дисциплин в противовес тенденции к дифференциации наук и их все большего дробления. Вопросы, изучаемые отдельными науками, становились все более узкоспециализированными, а уровень затрат (финансовых, интеллектуальных, времени и сил) все более возрастал. Синергетика представляет собой объединение на более

высоком уровне знаний и методов различных наук, связанных с процессами самоорганизации. Своеобразие и оригинальность синергетики связаны с тем, что она лежит на пересечении трех сфер в научном пространстве: предметного знания, философской рефлексии и математического моделирования [126].

Развитие и углубление синергетического подхода к окружающему миру привело к тому, что в настоящее время существуют три научные школы:

- российская школа нелинейной динамики (Л. И. Мандельштам, С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий, С. П. Капица, В. С. Анищенко, Ю. Л. Климонтович, Ю. А. Данилов);
- так называемая бельгийская школа диссипативных процессов, которую возглавлял Илья Романович Пригожин (бельгийский гражданин русского происхождения, лауреат Нобелевской премии за работы в области синергетики и процессов самоорганизации);
- синергетическая школа Г. Хакена, занимающаяся в основном процессами лазерной физики.

Известные варианты определения синергетики опираются на такие необходимые для процессов самоорганизации свойства системы, как нелинейность, когерентность и открытость.

Свойство нелинейности подразумевает нарушение одномерной упорядоченности и характеризуется уравнениями, содержащими неизвестные величины не только в первой степени. Среди множества понятий, которые принес нашему веку прогресс науки, «век нелинейности» — один из наименее звучных, но наиболее значимых. Нелинейность всепроникающа и вездесуща, многолика и неисчерпаемо многообразна, понятие емкое с множеством оттенков. Нелинейный эффект — это эффект, описываемый некоторой нелинейной зависимостью с использованием нелинейных математических моделей. В мире нелинейных явлений господствует неисчерпаемое многообразие и изменчивость форм. Геометрический образ нелинейной функции — кривая на плоскости, искривленная поверхность в пространстве трех или большего числа измерений. Границу между линейными и нелинейными теориями принято проводить в зависимости от того, какой (линейный или нелинейный) математический аппарат используется.

Качественный аспект нелинейности проявляется в таких феноменах самоорганизации, как неустойчивость, неоднозначность и необратимость. Чем сильнее нелинейность, тем больше выражены неустойчивость и циклы пространственно-временных колебаний, при очень сильной нелинейности вообще не может существовать спектр структур аттракторов, сложность «вымирает». Усиление нелинейности приводит к увеличению вариантов развития процессов или явлений [127].

Известно, что в равновесном или слабо неравновесном состоянии существует только одно стационарное состояние, зависящее от значений управляющих параметров. При увеличении отклонения от равновесия порога устойчивости тоже можно достичь, и это критическое состояние называется точкой бифуркации. В точке бифуркации сначала формируются неустойчивости относительно флуктуаций и возникают два или более пути развития системы: у системы появляется «выбор». Конечно, в этом выборе неизбежно присут-

ствует элемент случайности, по аналогии с бросанием игральной кости. В математическом смысле бифуркация означает ветвление решения нелинейного дифференциального уравнения, а точка бифуркации — точка ветвления путей развития открытой нелинейной системы.

Бифуркационный кризис, пороговые эффекты, странные аттракторы являются элементами нелинейной динамики и служат для описания эволюционных процессов. Понятие когерентности в синергетике принимает более общий характер, нежели в волновой физике. Оно означает такую согласованность взаимодействия элементов, которая проявляется в масштабе всей системы, при этом согласование может осуществляться не обязательно через фазы колебаний, а вообще через корреляции. Когерентность можно рассматривать с привлечением механизма резонанса либо на основе явлений кооперативности, когда в системе при наличии многих реагирующих единиц реакция первой единицы облегчает ответ второй, реакция второй — ответ третьей и т. д. [128].

В процессе самоорганизации осуществляется связь структурных уровней разного масштаба, а сам процесс можно рассматривать как вертикальный переходной слой, в котором формируются параметры порядка, регулирующие процесс на системном уровне. Открытость системы означает возможность и необходимость ее обмена с окружающей средой веществом, энергией и информацией, что происходит в пространстве, времени и масштабе. Причем наличие обмена еще не означает открытости, если этот обмен контролируем (например, при математической постановке задачи, когда задание граничных, начальных условий и масштабных коэффициентов обеспечивают однозначную разрешимость) [129].

По аналогии с колебаниями, структуры можно классифицировать как свободные, вынужденные и автоструктуры. В качестве примера свободных структур можно рассматривать вихревые кольца при истечении из сопла. К вынужденным структурам можно отнести круговые конвективные ячейки, создаваемые круговой границей. Под автоструктурами предлагается понимать локализованные пространственные образования, устойчиво существующие в диссипативных неравновесных средах и не зависящие от граничных и начальных условий. Автоструктуры подразделяются на статические, в которых нет никаких движений, стационарные — с постоянными движениями, и динамические, регулярно или хаотически изменяющиеся во времени.

В диссипативных средах при достаточно большой степени неравновесности возникают ансамбли структур. Наличие границ, действие внешних полей, неоднородность неравновесной среды порождают неоднородные ансамбли структур — среди них типичными являются ансамбли автоструктур, невзаимно связанные друг с другом. Невзаимная связь характерна для потоковых систем, в которых сложные изменения в ансамбле, включая хаотические, развиваются в пространстве и времени. Для образования структур условия на периферии неравновесной диссипативной среды не так существенны, как в случае автоколебаний. Поэтому самым широким является определение самоорганизации как установления в диссипативной неравновесной среде пространственных эволюционирующих во времени структур, параметры которых определяются свойствами самой среды и слабо зависят от пространственной

структуры источника неравновесности (энергии, массы и т. д.), начального состояния среды и условий на границах. В рамках этого широкого определения, напоминающего классическое определение фрактала, явления самоорганизации весьма разнообразны, поскольку разворачиваются в пространстве и времени [127].

С точки зрения классической физики, мир вокруг нас однозначно детерминирован и инвариантен во времени. Детерминистическое мировоззрение можно интерпретировать билиардным столом, на котором соударяются шары, получившие определенный импульс количества движения. Траектория движения каждого шара однозначно определена в предыдущий момент времени взаимодействием с другими шарами, поверхностью стола и бортами. Классическая наука свято верит, что будущее такой системы жестко и однозначно определено ее прошлым и неограниченно предсказуемо при условии знания прошлого, потому что шары идеально круглые, борта стола идеально плоские, поверхность стола идеально ровная, рука идеально твердая, а глаз верный.

Однако современная математика показала, что в некоторых случаях это не так: например, если шары ударяются о слегка выпуклую стенку, то ничтожно малые различия в их траекториях будут неограниченно нарастать, так что поведение системы становится в определенный момент непредсказуемым. Тем самым позиции однозначного детерминизма оказались подорванными даже в классических простых ситуациях. И оказалось, что в неравновесных условиях, в условиях притока энергии различные системы склонны к самоорганизации, т. е. спонтанному увеличению степени организации своей структуры. Одна из первых таких структур, обратившая на себя внимание просвещенного человечества, получила название ячеек Бенара, в честь француза Анри Бенара, обнаружившего их еще в 1900 г.

Если в чашку Петри налить какую-либо жидкость, например глицерин, и подогревать чашку снизу, то в слое жидкости будет создан вертикальный градиент температур, называемый инверсным, потому что жидкость внизу чашки вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем на поверхности. Пока разность температур невелика, жидкость неподвижна.

При плавном повышении температуры ситуация сохраняется неизменной до определенного момента. Но из-за разности плотностей система становится неустойчивой, так как легкий нижний и тяжелый верхний слои стремятся поменяться местами. С дальнейшим ростом разности температур вся среда разбивается на правильные шестигранные ячейки, в центре каждой из которых жидкость движется вверх, а по краям — вниз, образуя сложную пространственно-организованную систему (рис. 3.1). По достижении порогового значения градиента температуры перенос тепла от нижнего слоя к верхнему уже не обеспечивается только теплопроводностью, возникает конвекционное движение. Фотография ячеек Бенара показана на рис. 3.2, эта же структура при большем увеличении приведена на рис. 3.3. Жидкость в ячейках вращалась как по часовой стрелке (левое вращение, L), так и против (правое вращение, R). Если убрать нагрев и затем вновь достичь критической разности температур, то число ячеек будет воспроизводиться, а направление вращения — нет [130]. Это пример стационарной автоструктуры.

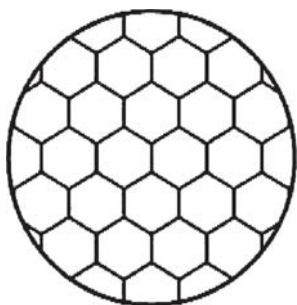


Рис. 3.1. Схема образующихся ячеек Бенара

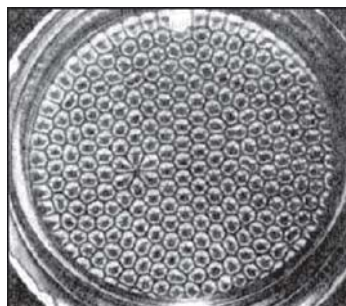


Рис. 3.2. Ячейки Бенара

Аналогичные или, по крайней мере, очень похожие структуры образуются при воздействии на магнитную жидкость (керосин с магнетитовыми частицами, стабилизированными олеиновой кислотой) слабых электрических полей (не силовое воздействие) порядка 400 кВ/м. В результате эксперимента зафиксировано возникновение структурных образований размером 0,1–5 мм, форма и размер которых изменяются в зависимости от величины поляризующего напряжения и времени его воздействия. При повышении напряженности поляризующего электрического поля структурные образования увеличиваются и переходят сначала из ячеистых (рис. 3.4, увеличение $\times 400$, оптическая микроскопия) в лабиринтные (рис. 3.5), а затем — во фрактальные кластеры. Вследствие возникновения агрегатов их самоорганизации и структурирования происходит изменение проводимости и самой магнитной жидкости.

Методы синергетики нашли применение во всей области научного познания, от физики и химии до социологии, филологии, семантики и криптологии. К примеру, как результат процессов самоорганизации в диссипативных структурах описывается образование городов или нейронных сетей.

В 1987 г. Ж. М. Лен, один из основателей супрамолекулярной химии, использовал термины «самоорганизация» и «самосборка» для описания явлений упорядочения в системах высокомолекулярных соединений при равновесных условиях, в частности образование ДНК [131, 132]. Сам Лен определял супрамолекулярную химию как химию молекулярных ансамблей и межмолеку-

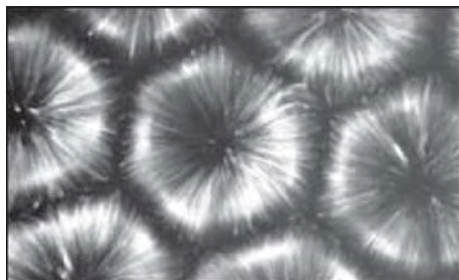


Рис. 3.3. Ячейки Бенара при большом увеличении

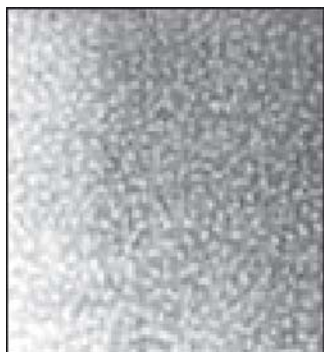


Рис. 3.4. Ячеистая структура в магнитной жидкости

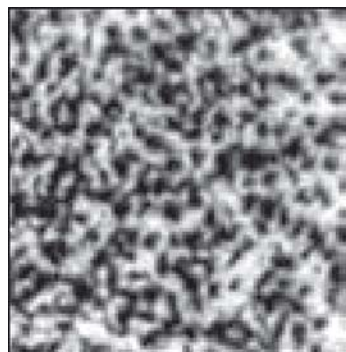


Рис. 3.5. Лабиринтная структура в магнитной жидкости

лярных связей, т. е. как химию за пределами молекул. Это определение обротно, но не совсем точно. Образование межмолекулярных связей не может не влиять на строение молекул, входящих в ансамбль. Известны многие реакции самоорганизации и самосборки за счет различных типов взаимодействия, когда образуются большие молекулы или молекулярные ансамбли. Классическим примером может быть ДНК, а также различные комплексные соединения типа «гость–хозяин». Если процесс происходит в растворе, то это могут быть клатраты или, в более общем смысле, соединения включения. Они могут существовать и в более твердом состоянии, например газовые гидраты. В качестве компонентов могут выступать краун-эфиры, криптоиды, иодатиды, сферолиды, циклодекстрины и т. д.

Следует особенно подчеркнуть, что процессы в супрамолекулярной химии протекают на наноуровне и супрамолекулы имеют наноразмерный масштаб. Для образования супрамолекулы ее компоненты должны иметь центры связывания с подходящими электрическими характеристиками (например, наличие донора или акцептора, полярность, возможность образования водородной связи, жесткость или мягкость структуры и т. п.). Кроме того, должны отсутствовать стерические препятствия для процессов самосборки супрамолекулы. Важными самособирающимися системами являются каталитически активные искусственные ферменты, которые способны выполнять операции, не свойственные природным аналогам.

В супрамолекулярных структурах важную роль играют водородные связи. Одним из интересных классов супрамолекулярных структур являются дендримеры (каскадные молекулы) — монодисперсные макромолекулы с высоковетвленной трехмерной структурой. Дендример можно рассматривать как многокомпонентное соединение, вырастающее из центрального ядра подобно дереву.

Возможности самосборки супрамолекул практически неисчерпаемы, как неисчерпаемы структуры самообразующихся молекул: капсулы, спирали, супрамолекулярные квадраты, кубы, коробки, дендримерные структуры, координационные наномерные структуры, розеточные структуры и др. На основе

различных супрамолекулярных структур конструируют разнообразные электронные устройства: переключатели, провода, выпрямители, а также различные молекулярные машины, материалы для нелинейной оптики и т. п.

Важную роль в развитии супрамолекулярной химии сыграли биологические системы. Многие синтетические супрамолекулярные системы были получены в рамках биомиметического подхода, т. е. путем подражания структуре или функции более сложных биологических объектов. Началом супрамолекулярной химии можно считать модель Фишера «ключ в замке», используемую в ферментативном катализе, которая была известна задолго до появления сложных систем типа криптоидов и самособирающихся устройств и систем. Это модель соответствия между формой субстрата (гость) и рецептором (хозяином). Связывание «субстрат–рецептор», часто чрезвычайно селективное, играет в биохимии очень важную роль. Оно обратимо. В значительной степени связывание субстрата часто нужно для индуцирования конформационного изменения рецептора, которое включает биохимический процесс. Это особенно важно для создания модельных систем ферментов, катализаторов различных биохимических процессов.

Изучение образования сложной наноструктуры и ее эволюции в ходе процессов кристаллизации без внешнего воздействия также потребовало описания этих явлений как самоорганизации. Однако в отличие от синергетического подхода эти явления происходят в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Мировоззрение, основанное на теории самоорганизации, можно ассоциировать с образом горной страны с долинами, по которым текут реки, и хребтами — водоразделами. В этой стране действуют мощные обратные связи, как отрицательные, так и положительные. Если тело скатывается вниз по склону, то между его скоростью и положением на склоне существует положительная обратная связь, если оно пытается взобраться вверх, то отрицательная. Нелинейные (достаточно сильные) обратные связи — неперенное условие самоорганизации. В теории самоорганизации эта горная страна обязана изменяться во времени, т. е. эволюционировать. При этом важно выделить переменные различного порядка с иерархией по времени, что является необходимым условием упорядочения самоорганизации. Смещение иерархии приведет к хаосу (пример — землетрясение, когда сдвиги геологического порядка происходят не за несколько тысячелетий, а за считанные минуты). Самыми важными оказываются наиболее медленные по времени переменные (их называют параметрами). Именно значения параметров определяют, каким набором устойчивых решений будет обладать система и, таким образом, какие структуры могут быть в ней вообще реализованы. В то же время более быстрые (динамические) переменные отвечают за конкретный выбор реализуемых устойчивых состояний из числа возможных.

Взгляды, вырабатываемые современной наукой при решении многих задач, иногда оказываются созвучными размышлениям ученых и философов, живших много веков назад, в частности близкими к мыслям и воззрениям, характерным для философских течений Древнего Востока. Зачастую совпадает не только общий подход, но и конкретные детали. Возникает вопрос: почему

синергетика, опирающаяся на достижения современной науки, на диалектико-материалистическое мировоззрение, приходит к выводам, сделанным тысячелетия назад?

Первая причина — общность предмета анализа. Изучаются сложные самоорганизующиеся системы, причем акцент делается на внутренние свойства как на источник саморазвития.

Вторая причина — новое отношение к проблеме целого и части. Для философских школ Древней Греции характерно утверждение, что часть всегда проще целого, что, изучив каждую из частей, можно понять свойства целого. И естественное, вплоть до последних десятилетий, этот подход вполне устраивал. Однако сначала общественные науки, а потом и точные пришли к выводу: необходим анализ как части, так и целого многих объектов.

Синергетика, как правило, имеет дело с процессами, где целая система обладает свойствами, которых нет ни у одной из частей. Целая система в таких структурах отражает свойства частей, но и части отражают свойства целой структуры. Здесь нельзя утверждать, что целое сложнее части, оно просто совсем другое.

Третья причина. Имея дело со сложными, жизненно важными для нас объектами (например, экологическими системами), приходится действовать предельно осторожно. Успех здесь возможен только в том случае, если мы знаем внутренние свойства системы. Отсюда стратегия — действие, соответствующее с законами природы, разумная соразмерность с естественным ритмом, с постоянно меняющимися условиями.

Ответ на вопрос, чем занимается синергетика, каков ее предмет и перспективы, неоднозначен. В синергетике широко используют уравнения в частных производных. Их разработка началась два века назад в связи с развитием гидродинамики и механики сплошных сред. Эти уравнения — инструмент исследования процессов, в которых изучаемые величины изменяются не только во времени, но и в пространстве. Наиболее простыми и детально изученными являются линейные уравнения в частных производных.

В теории самоорганизации важное место занимает область, связанная с автоволнами, под которыми принято понимать самоподдерживающиеся нелинейные волны в активных средах, сохраняющие свои характеристики (амплитуду, длину волны, период колебания и форму) постоянными за счет распределенного в среде источника энергии. В установившихся режимах эти характеристики зависят только от локальных свойств среды и не зависят от начальных условий, а при достаточном удалении от границ среды не зависят и от краевых условий и линейных размеров системы.

Процесс самоорганизации можно рассматривать как переход от беспорядочного движения и хаотического состояния через нарастание флуктуаций к новому порядку. Такое состояние является не статическим порядком равновесия, а динамическим состоянием, которое поддерживается притоком извне, через границы системы вещества, энергии или информации. Отличиям самоорганизованных структур от статичного порядка являются присущие им коллективные эффекты. Принадлежащий Пригожину термин «диссипативные структуры», касающийся спонтанно самоорганизующихся состоя-

ний, акцентирует внимание на значении диссипации в возникновении нового режима при переходе через критическую точку. Диссипация — происходящее от латинского *dissipatio* (рассеяние) понятие — и означает переход части энергии упорядоченных процессов (кинетической энергии движущегося тела, энергии электрического тока и т. д.) в энергию неупорядоченных процессов, в конечном итоге — в тепло. Флуктуации увеличиваются, перестают быть малыми поправками к средним значениям и распространяются на всю систему, а величина их амплитуды становится сравнимой с макроскопическими значениями, различия между флуктуациями и средними значениями стираются [130].

При термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое число молекул спонтанно организуется в регулярный поток или структурированный ансамбль, чрезвычайно низкая. Система может образовать упорядоченные структуры только вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от равновесия. Во всех этих явлениях самоорганизации проявляется новый принцип упорядочения, несводимый к больцмановскому принципу хаотизации.

Все существующие системы делятся на открытые и закрытые (см. также разд. 4.2). Открытые системы обмениваются с окружающей средой веществом, энергией и информацией, а закрытые нет. Поэтому, строго говоря, если закрытые системы и существуют, то они нами принципиально ненаблюдаемы, а мы для них не существуем. Поэтому появилось понятие «изолированные системы», которые как бы ничем не обмениваются. Они мысленно «вырезаются» из окружающей среды или существуют в изолированном виде, и, соответственно, в равновесном состоянии, до некоторого воздействия, под влиянием которого переходят в метастабильное состояние, релаксируют и снова переходят в разряд изолированных. Но вследствие консервативности человеческого мышления между закрытыми и изолированными системами по привычке разницу не видят.

Открытые системы имеют вход и выход и, благодаря обмену с внешней средой, оказываются выведенными из состояния термодинамического (а в общем случае и не только термодинамического) равновесия, и в них начинают самопроизвольно происходить необратимые процессы, которые могут протекать только в одном направлении. Нелинейность открытых систем означает, что распространяющиеся через систему потоки энтропии изменяют ее параметры тем сильнее, чем интенсивнее потоки. Еще одна особенность процессов самоорганизации связана с формированием структуры более сложной, чем первоначальная. Такой переход сопровождается понижением симметрии. Если рассмотреть в качестве примера пустое пространство, то оно в высшей степени симметрично, любая точка подобна любой другой, и ни в одной точке нет внутреннего различия между разными направлениями. Появление структуры сразу же понижает порядок симметрии. Возникновение кубических или гексагональных ячеек приводит к тому, что уже не все точки пространства и не все направления эквивалентны.

Безусловно, в системе возникает новый порядок, но он может быть как более совершенным (связанным с упорядочением и более высоким структу-

рированием системы), так и менее совершенным при ее деградации, являясь тем не менее для системы новым порядком. Для повышения степени организованности системы необходимо привнести в нее некоторую мощность для инициации начала процесса структурной перестройки. Но при этом необходимо параллельно ввести в систему структурирующее организующее информационное начало (например, затравка, вносимая в расплав для запуска процесса кристаллизации). Это информационное начало должно иметь уровень структурной организованности и информационной насыщенности существенно больший, чем сама система. При осмысленном и управляемом введении в систему информационной составляющей можно в определенной степени прогнозировать параметры нового организованного порядка. Из этого можно сделать вывод, что простое наращивание мощности без информационной составляющей, интегрируемой в систему, хотя и приведет к созданию нового порядка, но порядок этот будет, скорее всего, менее организованным.

В замкнутых системах эволюция во времени приводит к равновесному состоянию, которому отвечает максимальное значение энтропии и максимальная степень хаотичности. В открытых же системах временная эволюция приводит к неравновесному стационарному состоянию (возможно, и через последовательность неравновесных стационарных состояний). При этом эволюция может вести либо к деградации, либо к самоорганизации возникновением более сложных и более совершенных структур. Таким образом, можно сказать, что самоорганизация является лишь одним из возможных путей эволюции. Сравнительный анализ относительной степени упорядоченности (или хаотичности) различных состояний открытой системы может дать ответ на вопрос, самоорганизацией или деградацией является рассматриваемый процесс. Поэтому не всегда констатация по выбранному критерию уменьшения степени хаотичности означает наличие самоорганизации, а увеличение степени хаотичности означает наличие деградации. Это правомерно только в тех физических системах, в которых за начало отсчета степени хаотичности можно принять состояние теплового равновесия. Нормальное функционирование биологического организма возможно лишь при некоторой норме хаотичности, которая отвечает существенно неравновесному состоянию, соответственно и точка отсчета от равновесного состояния здесь не существует, поэтому в биологии объективная информация об изменении степени хаотичности еще недостаточна, чтобы делать вывод о наличии процесса самоорганизации или деградации. Трудности введения относительной меры упорядоченности или хаотичности открытых систем связаны в первую очередь с отсутствием четких определений самих исходных понятий, таких как хаос, порядок, деградация, самоорганизация [133].

В разрабатываемых физических моделях необходимо сразу определять алгоритм эволюционного поведения системы. Направление преимущественного развития системы и ее возможное изменение во времени (после перехода на более высокий уровень организации) должны контролироваться изменением значений универсальных четко определяемых параметров системы. Моделирование формирующейся сетки связей в глобальных периодических структурах следует проводить с использованием принципа максимального компле-

ментарного связывания локальных структур при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

В материаловедении, однако, чаще всего пользуются методами макротермодинамики, которая базируется на представлениях локального равновесия, а для описания эволюционных процессов в сложных системах использует удельную энергию Гиббса открытой подсистемы (энергия Гиббса, отнесенная к локальному объекту). В результате макротермодинамика рассматривает сложные системы в виде замкнутой системы, содержащей открытые подсистемы, для которых она является окружающей средой (термостатом). Описание физико-химических процессов, определяющих образование структур в равновесных и неравновесных условиях, требует решения дифференциальных уравнений, содержащих множество переменных. Понятно, что если в системе n химических соединений, каждое со своей концентрацией и другими параметрами, изменяющимися во времени, то решать такую систему исключительно сложно даже при современном уровне вычислительной техники. Для моделирования самоорганизации структур перспективно использовать параметры порядка и принцип иерархии времени. Если общая скорость процесса определяется наиболее медленной стадией, то временная иерархия процессов является их объективным свойством, что позволяет строить модели неравновесных процессов при ограниченном числе переменных и параметров, достаточно хорошо отражающих основные свойства явления. Для группы быстро изменяющихся переменных можно использовать метод итерации, основанный на рассмотрении циклического процесса, контролируемого обратной связью [134].

Современный дизайн наноматериалов связан с поиском путей ограничения степеней свободы открытых сложных систем, используемых для получения нанообъектов. К характеризующим наносистему параметрам следует относить топологическую размерность (0D, 1D, 2D или 3D), упорядочение элементов в рамках определенной симметрии, функциональные свойства исходных фаз, измененные вследствие существования размерных наноэффектов. Стратегически важным направлением получения наноматериалов является использование принципов самоорганизации и самосборки, позволяющих достичь эффективного формирования наноматериала. Ключевым моментом такого подхода является применение различных темплатов — промежуточных образований, контролирующих взаимодействия на определенном структурном уровне и инициирующих самоорганизацию элементов сложной системы. Эффективно использование в качестве темплатов ионов, молекул, комплексов, поверхностно-активных веществ, мицелл и лиотропных жидкокристаллических матриц для получения наноструктурированных функциональных материалов с заданной морфологией, варьирующейся от сферической и пластинчатой до игольчатой [120, 135].

Актуальной задачей физики конденсированного состояния является моделирование процессов самоорганизации в неравновесных системах и, в конечном результате, объяснения протекающих процессов самоорганизации на микроскопическом и кластерном уровне как комплементарной, высокоселективной сборки структур из микроматриц с различным химическим составом атомов.

3.2. Реализация процессов самоорганизации в различных системах

Только в последнее время было осознано, что дальнейший прогресс всей цивилизации напрямую связан с феноменом самоорганизации. Открытие в России в конце XX в. явления самоорганизации иерархического ряда диссипативных нанофаз со свойствами нанореактора при интенсивных пластических деформациях твердотельных гетероструктур на этапах производства и эксплуатации изделий различного назначения явилось прорывом в технологии и заложило основы наноиндустрии в машиностроении, строительстве, добывающих и перерабатывающих отраслях. Сейчас в самоорганизации нанотехнология призвана решить актуальные задачи в электронике, оптоэлектронике, вычислительной технике, аэрокосмическом, энергетическом и транспортном машиностроении. Появилась новая технологическая парадигма синергетиков объемного наноструктурирования гетерофазного материала, в основу которой положен континуум когерентных наносостояний: «метастабильная матричная фаза — кластер (наночастица) — ансамбль наночастиц (нанофаза)» [136].

Ближний порядок в метастабильных пространственно-неоднородных наноструктурах лишь незначительно отличается от ближнего порядка генерирующей их матричной фазы, а объединение фрагментов в единое целое происходит когерентно по общим граням и ребрам составляющих их координационных полиэдров [137].

Для перехода системы в особый режим образования пространственно-организованных структур необходимо, чтобы внешнее воздействие достигло критического значения: определенного градиента температур — в случае ячеек Бенара, значения концентрации потока реагентов — для структур Белоусова–Жаботинского. Это утверждение находится в полном согласии с физикой открытых систем и принципами самоорганизации, изучение которых началось с работ Пригожина и Стенгера [138]. Общим свойством самоорганизующихся систем является самосогласованность микрообъектов системы. Самоорганизованные структуры возникают в открытых системах, т. е. системах, подвергающихся воздействию извне притока вещества, энергии или информации через границы системы. Условие внешнего воздействия является обязательным, но недостаточным. Необходимо обеспечить определенную мощность воздействия, чтобы обеспечить переход системы в особую, нелинейную область, называемую областью, удаленной от равновесия [139].

Процесс спонтанной самоорганизации является переходом от беспорядочного движения, хаотического состояния через нарастание флуктуаций к новому порядку. Переход из метастабильного состояния в основном зависит от механизмов процесса самоорганизации, которые могут весьма существенно различаться. При кристаллизации сплавов исследование метастабильных состояний и механизмов самоорганизации сильно осложняются, так как при каждой температуре, давлении и флуктуациях состава должно существовать свое основное состояние системы. Очевидно, что и скорости релаксационных процессов могут быть существенно различными.

При синтезе супраструктур из несоразмерных элементов в различных условиях самоорганизация супраструктуры должна сопровождаться созданием иерархии разных вариантов ансамблей-конформеров. Основной из них, обладающий самой низкой энергией в данных условиях, должен соответствовать случаю предельной самоорганизации, а все остальные будут неравновесными или метастабильными. Поэтому для одних и тех же эвтектических диаграмм состояния разными авторами могут быть получены различающиеся данные. Организация супраструктур из несоразмерных элементов может проходить по трем вариантам. В первом осуществляются жесткие субструктуры, которые относительно слабо взаимодействуют друг с другом. Вследствие незначительности энергетических эффектов и процессы самоорганизации могут быть незначительны. В таком случае развитие вероятно по сценарию «механической смеси» фаз, свойства которой аддитивно зависят от свойств составляющих структурных элементов. Во втором варианте нежесткость субструктур или внешние механические воздействия могут скомпенсировать их небольшую несоразмерность при образовании неавтономной фазы главным образом за счет лабильности химической связи посредством изменения межатомных расстояний и образования дефектов. При этом может наблюдаться неаддитивность теплоемкости и некоторых других физико-химических характеристик. С помощью этого варианта можно объяснять процессы образования твердых растворов. В третьем варианте, когда потенциал взаимодействия компонентов и их жесткость и/или несоразмерность достаточно велики, самоорганизация ансамблей может происходить за счет больших деформаций подрешеток, которые становятся критическими. Поэтому формирование неавтономных фаз может сопровождаться образованием нанокompозитов, возникновением большого числа дефектов и характеризоваться существенной неаддитивностью и значительными морфологическими изменениями при росте кристаллов [140].

Наиболее простыми случаями формирования сильно неравновесного состояния твердого тела являются процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом, находящимся в радиационном поле. В этом случае реализуется классическая открытая система, подвергающаяся притоку энергии извне. Простейший вид такого воздействия — это облучение системы потоком заряженных частиц или квантов электромагнитного поля высокой энергии. При этом в объеме облучаемого вещества в результате внешнего воздействия создаются дефекты, однако вследствие происходящих в твердом теле релаксационных процессов они нивелируются, в результате наблюдается баланс этих процессов.

При облучении сплава Fe-Cr ионами аргона с энергией 20 кэВ вместо имевшей место гладкой и однородной поверхности образуется упорядоченная структура, состоящая из двух систем полос. Эти полосы напоминают цепи из пересекающихся звеньев, их природа пока неясна. В данном случае мы имеем воздействие на систему как потоком вещества (ионов), так и энергией, которой эти ионы обладают. Поскольку используется монокинетический поток ионов и распределение плотности ионного тока по сечению пучка стремятся поддерживать П-образным, какая-либо информационная составляющая в данном случае отсутствует. Такая пространственно-организованная структура имеет



Рис. 3.6. Самоорганизация при облучении ионами сплава Fe-Cr

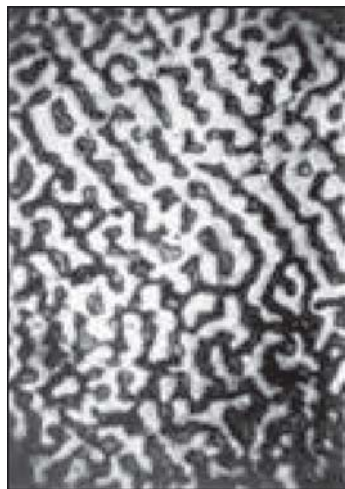


Рис. 3.7. Самоорганизация при облучении лазером сплава Fe-Cr-Ni

характерные размеры порядка 3 мкм, однако в электронном микроскопе с увеличением $\times 45000$ наблюдается пространственно-организованная структура с характерными размерами 500–1000 Å (рис. 3.6). Подобное превращение однородной системы в неоднородную, гетерогенную происходит и в других пространственно-организованных структурах. При этом в облученном материале наблюдается иерархия самоорганизованных структур и их упорядочение на различных масштабных уровнях, т. е. такие системы можно отнести к фрактальным. Лазерная обработка используется для модифицирования свойств металлических поверхностей и создания пространственно-организованных структур.

На рис. 3.7 показан пример самоорганизованной структуры, спонтанно возникшей при облучении сплава Fe-Cr-Ni лазерным излучением. До облучения поверхность сплава была однородной. Если при облучении потоком заряженных частиц в материале образуются области, в которых вещество находится в различных состояниях, то при лазерном воздействии на материал посылается мощный пучок когерентного светового излучения, действующего только на электроны твердого тела, изменяющих состояние ионов и атомных остовов. Однако каждый отдельный квант не в состоянии сместить атом из положения равновесия, так как энергия смещения составляет примерно 14 эВ. В данном случае имеется несомненное доказательство существования коллективных эффектов и явно проявляется когерентное поведение системы при образовании пространственно-упорядоченных структур. Управляющим параметром при лазерном облучении, достигая порогового значения которого система переходит в сильно неравновесное состояние (к когерентному поведению), является количество импульсов. При облучении ионами состояние структуры металла, которому соответствует образование пространственно-организованных структур, формируется при определенной совокупности

внешних параметров: доз, интенсивности и температуры облучения. Возможно, при этом управляющим параметром будет концентрация дефектов [130].

Пример самоорганизации возникающих наноструктур (выпуклостей) кремния на кремниевой подложке при облучении ХеСl-лазером показан на рис. 3.8. Изображение получено в атомно-силовом микроскопе, размер скана 1,7 мкм. Поперечные размеры островков составляют 60–100 нм при высоте ~6–12 нм. Видна хорошая двумерная пространственная периодичность возникшей структуры. Минимальный размер образовавшихся островков в 5–10 раз меньше периода стоячей волны лазерного излучения, хотя обычно размер области модификации составляет 50% от периода стоячей волны. По-видимому, образование самоорганизованных периодических структур связано с локальным лазерным нагревом и стимулированием диффузии атомов в поле упругих напряжений в поверхностном слое, что реализует условия самоорганизации нанометровых островков с размерами существенно меньшими, чем пространственный период стоячей волны излучения.

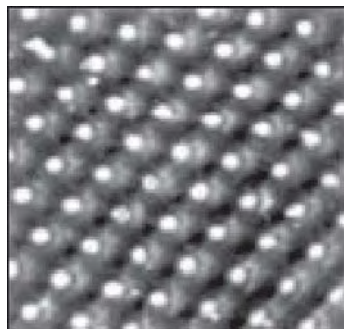


Рис. 3.8. Самоорганизация наноструктур на кремниевой подложке. Размер скана — 1,7 мкм

Когда характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции, проявляется квантовый размерный эффект: свойства системы становятся зависимыми от ее формы и размеров. Способность современной полупроводниковой технологии производить структуры, в которых реализуется квантовый размерный эффект, делает реальным исследование поведения подобных систем пониженной размерности (с почти двумерным, одномерным и даже нульмерным характером электронных состояний) и открывает широкие перспективы их использования в электронике и оптоэлектронике [141].

Приложение сосредоточенной механической нагрузки в виде алмазной иглы при облучении приводит к переструктуризации материала. При этом наблюдается интенсивная миграция дефектов из зоны обработки, возникающая за счет воздействия инициируемых нагрузкой механических напряжений [141].

Особый интерес представляют экспериментально обнаруженные факты, свидетельствующие о том, что после снятия нагрузки структурные дефекты возвращаются в зону воздействия. Как показали проведенные методом катодolumинесценции исследования, скорость «убегания» дефектов весьма значительна и достигает нескольких мм/с [142].

Интересными в этом плане являются работы по анализу процессов термодиффузии (возникновение градиента концентраций за счет градиента температур), возникающей как в жидких, так и в твердых телах и инициирующей процессы самоорганизации. Явление термодиффузии относится к так называемому классу перекрестных эффектов, когда градиент одного свойства вызыва-

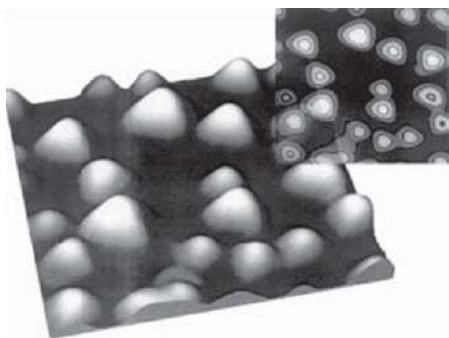


Рис. 3.9. Массив самоорганизованных квантовых точек. Размер скана по X , Y — 282 нм, по Z — 23 нм

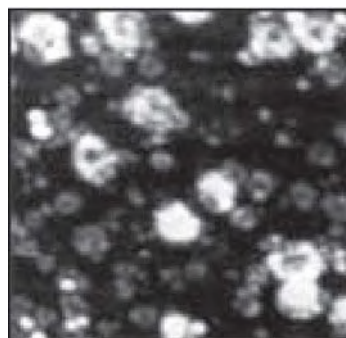


Рис. 3.10. АСМ-изображение теллурида свинца на селениде галлия. Размер скана по оси X — 0,5 мкм

ет градиент, а следовательно, и поток другого свойства. Объяснение этим эффектам может быть получено на основании представлений Онзагера, согласно которым поток какого-либо свойства линейно зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе ($J_i = \sum L_{ij} X_j$). В случае векторных потоков эти силы всегда оказываются связанными с градиентами свойств.

На рис. 3.9 приведена полученная методом атомно-силовой микроскопии фотография массива квантовых точек — трехмерных наноразмерных образований теллурида свинца, выращенных на подложке фторида бария из паровой фазы в вакууме в условиях, близких к равновесному состоянию, что характерно для нанообъектов. Форма такого нанообразования представляет собой трехгранную пирамиду с треугольником в основании. Боковые грани пирамиды образованы пересечениями плоскостей, соответствующих минимальным значениям свободной поверхностной энергии для солей свинца. В качестве источника пара использовался предварительно синтезированный материал теллурида свинца стехиометрического состава, который соответствует минимальному общему давлению паров компонентов при температуре сублимации. Аналогичные самоорганизованные структуры теллурида свинца, полученные на подложке из селенида галлия, показаны на рис. 3.10. Метод исследования тот же — атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Одной из наиболее привлекательных для технологии идей является идея управления механическим поведением твердых тел и их структуры с помощью электрического поля. Электропластический эффект впервые был исследован Дюфором [143]. Поскольку кристалл содержит дефекты различных типов, которые искажают идеальную структуру, отдельные микрообъемы кристалла неидентичны друг другу. Поэтому можно предположить, что строгое равновесие зарядов в локальной области вблизи дефекта не выполняется. В этом случае можно ожидать, что электрические поля в диэлектриках и электрические токи в проводниках будут оказывать воздействие на области кристалла, содержащие дефекты, и электрическое воздействие может эффективно менять характер пластической структуры кристаллов на основе самоорганизации [143].

Изучение процессов эволюции в системах кристалл–раствор и кристалл–расплав на микро- и макроуровнях показывает, что в таких системах возникают пространственно-временные диссипативные структуры как в объеме среды (раствор, расплав), так и в пограничном слое у поверхности кристалла и в кристаллической матрице. Эти структуры оказывают влияние на динамику среды вблизи кристалла, на кинетику роста или растворения и дефектность матрицы кристалла. Методами голографической интерферометрии было доказано возникновение в объеме раствора кристаллогенетического расслоения и образование пространственно-временной структуры, состоящей из чередующихся устойчивых конвективных и концентрационных градиентных зон, генерируемых растущим или растворяющимся кристаллом (или сообществом кристаллов) и внешними условиями. Пространственно-временные изменения окружающего кристалл раствора влияют на пограничную с кристаллом зону. Она является самоорганизующейся системой и состоит из взаимосвязанных слоев: динамического, концентрационного, температурного и адсорбционного. Диаметры пограничного слоя определяются вязкостью, коэффициентом диффузии, зависимостью плотности раствора от концентрации и величиной градиента стратификации окружающего раствора. В стратифицированном по концентрации растворе образуется стационарный пограничный слой. Проводились исследования распределения концентрации и толщины такого слоя на основе наблюдения интерференционной картины при прохождении лазерных лучей параллельно растущей грани сквозь пограничный слой. Установлено, что массоперенос компонентов раствора через концентрационный пограничный слой около кристалла и кинетика роста граней могут протекать в трех режимах: устойчивого узла (стационарные условия), устойчивого фокуса (затухающие колебания) и центра (незатухающие колебания). Для данных режимов определяющими параметрами являются коэффициент захвата примесей, коэффициенты диффузии и взаимной диффузии, значения термодинамических параметров, степень насыщения раствора и степени влияния примесей на процесс роста кристалла.

Изучение взаимодействий растущего кристалла и расплава (раствора) позволяет объяснить ряд особенностей механизма микроблочного роста кристалла и захвата им чужеродных тел. Захват определяется действием «всасывающей» силы, зависящей от гидродинамического движения раствора в пограничном слое раствора около кристалла и в окружающей среде. Дальнейшее присоединение микроблока в матрицу кристалла происходит под влиянием вандер-ваальсовых сил. Данные о механизмах взаимодействия дисперсных частиц и растущего кристалла с учетом явлений самоорганизации в системе кристалл–среда позволяют объяснить природу различных типов искажения кристаллов, образовавшихся в замкнутых полостях, а также количественно охарактеризовать феномен дальнего действия растущего кристалла. Важную роль в процессах самоорганизации играет взаимодействие нормальных колебаний кристалла (фононов), строительных частиц, молекул растворителя, а также примесей и внешних полей. Повышение температуры вызывает появление новых колебательных мод в системе и увеличивает вероятность перехода системы через энергетический барьер координаты кристаллогенетического процесса [144].

Таким образом, систему раствор–расплав нельзя рассматривать как квазиизотропный объект, в котором во всем объеме сохраняется более или менее одинаковая совокупность параметров. Наоборот, эта система является сложным структурным и пространственно-временным образованием, эволюционирующим во времени и пространстве. Такую структуру можно рассматривать и как информационно насыщенную, и содержащаяся в ней структурная информация будет, безусловно, определяющим образом влиять на процессы роста отдельных кристаллов и всего кристаллического сообщества.

В реальных кристаллах всегда имеются дефекты кристаллической решетки и отклонения от идеального строения, такие как поверхность. Наиболее значимыми отклонениями от идеальной симметрии являются, безусловно, дислокации (полные, частичные и сверхдислокации). При приложении механической нагрузки дислокационная структура изменяется, так как зарождение и движение дислокаций под нагрузкой являются основным процессом, обеспечивающим диссипацию подводимой упругой энергии в металле без потери сплошности. Параметром, контролирующим достижение точки бифуркации, при котором происходит трансформация фрактальных структур, является скалярная плотность дислокаций. Перестройка дислокационных скоплений любого типа может происходить только в том случае, когда эта перестройка уменьшает энергию. Скалярная плотность определяет расстояние между дислокациями и упругую энергию дислокационного ансамбля. Наличие в металле ячеистой незамкнутой дислокационной структуры обеспечивает без нарушения сплошности диссипацию подводимой упругой энергии путем зарождения и движения дислокаций в пределах ячейки и их ухода в субграницную область. Процесс этот энергетически выгоден, так как уменьшает запасенную энергию упругой деформации. Этот процесс упорядочения дислокационной структуры обеспечивает поддержание низкой плотности дислокаций в теле ячеек, близкой к исходной, и является самоорганизующимся процессом, протекание которого возможно в результате создания особой оптимальной для данной стадии формирования дислокационной структуры. Дальнейшая эволюция структуры (после образования замкнутых ячеек) связана с ростом плотности дислокаций на субграницных областях, но этот рост ограничен плотностью дислокаций 10^{14} см^{-2} , что приближает решетку к аморфному состоянию [145].

Традиционный материаловедческий подход основан на управлении свойствами материалов путем изменения их дислокационной структуры. Развивающееся в настоящее время фрактальное материаловедение [146] основывается на управлении свойствами материалов путем изменения фрактальной структуры, возникающей в условиях нелинейных процессов, описываемых нелинейной динамикой. Переход от стадии термодинамической самоорганизации к динамической является неравновесным фазовым (кинетическим) переходом, в процессе которого происходит самоорганизация диссипативных структур, обусловленная стремлением системы к минимуму производства энтропии. При рассмотрении свойств универсальности фрактальных структур следует иметь в виду явление самоорганизации в открытых неравновесных системах диссипативных структур, приводящее к зарождению и самокопированию фрактальных структур на различных пространственно-временных уровнях. В точках неустойчивости системы фракталы проявляют свои информационные свойства

в максимальной мере, поскольку среда находится в сильно возбужденном состоянии, что сопровождается возникновением нелинейных волн и вихрей при переходе от старой (на данном пространственно-временном уровне) потерявшей устойчивость фрактальной структуры к новой. Если сигналы приносят информацию, значит существует информационное взаимодействие. Информация, содержащаяся в структурах или процессах, изменяет состояние пространства, т. е. порождает информационное поле [147].

На рис. 3.11 показана микрофотография лидерного разряда, возникающего над поверхностью воды (это структура типичного фрактального кластера, рассмотренного ранее). Такие системы используются для обеззараживания воды. Образующаяся структура фрактальна с величиной фрактальной размерности D , равной 0,95 и 1,85 для квазиодномерного и двумерного разрядов соответственно, а динамика их развития носит самосогласованный характер. Самоорганизация в такой системе возникает как следствие необходимости увеличения через нее потока энергии внешнего источника с ростом градиента на границах системы. При этом самоорганизация приводит к смене механизма передачи энергии через систему на более интенсивный. В данном случае увеличение потока энергии через систему происходит за счет ее экстенсивного развития в форме лидерного разряда, при этом не только создаются его структурные элементы, но и обеспечивается нелинейный характер взаимодействия всей структуры с источником энергии, поддерживающий неустойчивость структуры.

В открытых неравновесных системах, для которых характерна высокая упорядоченность, стабилизация самоорганизующихся состояний требует наличия флуктуаций. В этом состоит их отличие от равновесных систем, в которых флуктуации играют дезорганизующую роль, так как приводят к развитию случайных процессов. Пребывание самоорганизующейся системы вблизи критической точки определяет ее чувствительность к случайным возмущениям, распространяющимся в системе. Управляемая этим процессом система эволюционирует к новому, более высокоорганизованному состоянию, в котором ее пространственные и временные характеристики обладают свойствами масштабной инвариантности.

Большой интерес представляет гетероэпитаксиальный рост полупроводниковых структур, поскольку он связан с явлением самоорганизации и образованием островков (квантовых точек) в таких системах. Рост островков начинается с образования пирамидальных островков, после чего появляются куполообразные островки без явно выраженной огранки. Причем возможен

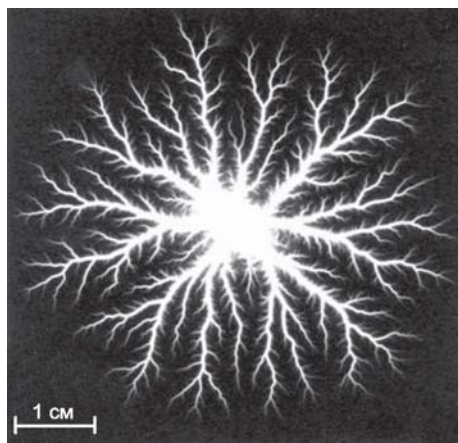


Рис. 3.11. Лидерный разряд над поверхностью воды

переход одних структур в другие. Переход пирамидка \rightarrow купол энергетически выгоден, так как энергия купола меньше энергии пирамидки-кластера с тем же объемом, а обратный переход происходит за счет увеличения размеров куполообразных кластеров. Этот переход также возможен в связи со слипанием (коалесценцией) двух куполообразных кластеров. При коалесценции в островках образуются дислокации, что, в свою очередь, вызывает их быстрый рост. При таком механизме роста дислокационных островков часть островков исчезает, что приводит к уменьшению суммарной поверхности плотности островков [148].

При исследовании процесса ионного синтеза дисилицида кобальта CoSi_2 было обнаружено, что структурное совершенство сформированного слоя и его электрофизические свойства немонокотонно изменяются с ростом плотности ионного тока. На поверхности кремния, облученного при различных плотностях ионного тока ионами кобальта, наблюдались эффекты самоорганизации поверхности, проявляющиеся в возникновении на ней структур, подобных друг другу и определенным образом ориентированных. Обычно структуризация проявляется на субмикронных диапазонах, где структура поверхности образована кластерами шириной 20–60 нм, длиной 80–170 нм и высотой 5–10 нм. Также отмечено появление холмов, ориентированных друг относительно друга вдоль одного направления. Относительно природы самоподобных и самоорганизованных структур на субмикронном уровне можно предположить, что их возникновение связано с перестройкой собственной структуры поверхности кремния [149].

Основанный на принципах самоорганизации подход к жидкофазной кинетике в ассоциированных средах, реализованный на примере реакций, содержащих алифатические спирты в качестве компонента смешанного растворителя, позволяет рассматривать такие растворы как самоорганизованные микрогетерогенные системы, состоящие из «мерцающих» псевдо-полимерных цепей и кластеров. Наблюдающиеся аналогии в поведении растворов гибкоцепных макромолекул и самоорганизованных за счет водородных связей систем позволяют применять развитый в физике полимеров скейлинговый подход к описанию многих закономерностей реакций в ассоциированных средах. Кинетические уравнения молекулярных реакций в таких растворах отличаются от обычных уравнений жидкофазной кинетики и учитывают фрактальную структуру водородносвязанных кластеров [150].

При исследовании методами атомно-силовой и растровой электронной микроскопии гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$, выращенных методом МОС-гидридной эпитаксии (модификация метода газофазной эпитаксии), были обнаружены области упорядоченного нанорельефа с периодом около 115 нм, в которых проявляется сверхструктурная фаза AlGaAs_2 . Появление сверхструктурной фазы упорядочения в составе твердого раствора неизбежно будет проявлять себя и в морфологии поверхности МОС-гидридных эпитаксиальных слоев. На рис. 3.12 приведены изображения характерных микроучастков (5×5 мкм) полученных образцов (вверху), сечения их поверхности (внизу) и соответствующие функции распределения высоты элементов рельефа поверхности для эпитаксиальной гетероструктуры с малым содержанием Al в твердом

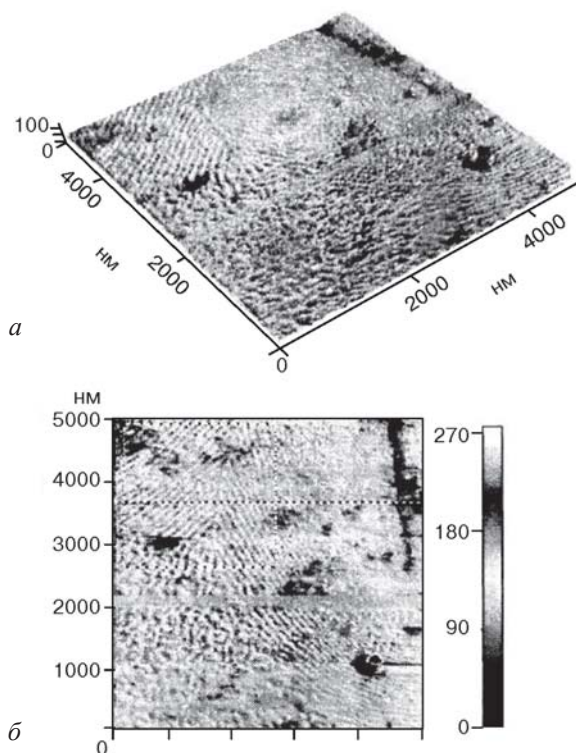


Рис. 3.12. Изображение участка поверхности с упорядоченным нанорельефом

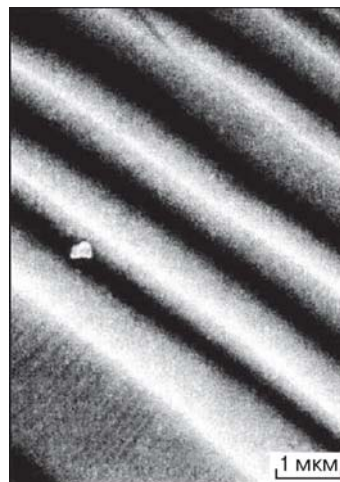


Рис. 3.13. РЭМ-изображение структуры, показанной на рис. 3.12

растворе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0,16$) и для эпитаксиальной гетероструктуры состава $x = 0,50$, в которой методами дифрактометрии и ИК-спектроскопии была обнаружена сверхструктурная фаза AlGaAs_2 . Возможны два типа рельефа поверхности. Первый (рис. 3.12,верху) может быть охарактеризован как шероховатая поверхность с неупорядоченным нанорельефом. Второй имеет упорядоченный рельеф с периодом упорядочения $n \sim 115$ нм при средней высоте элементов рельефа около 30 нм и небольшой шероховатостью вдоль гребня волны наноструктуры с глубиной рельефа 2,252 нм. Угол сопряжения наноструктурированных областей составляет 80° , что не характерно для равновесных структур.

Эти же образцы были исследованы в растровом электронном микроскопе. На рис. 3.13 приведено изображение участка поверхности образца $\text{Al}_{0,50}\text{Ga}_{0,50}\text{As}/\text{GaAs}(100)$. Период микрорельефа этого участка составляет 1,1–1,2 мкм и кратен как периоду нанорельефа, так и параметру с элементарной ячейки сверхструктурной фазы. Особо следует отметить, что на одной из полос микрорельефа четко проявляется поперечный нанорельеф с тем же периодом — 0,1 мкм, что и период нанорельефа в масштабе атомно-силового микроскопа на рис. 3.11. Авторы этих исследований полагают, что существ-

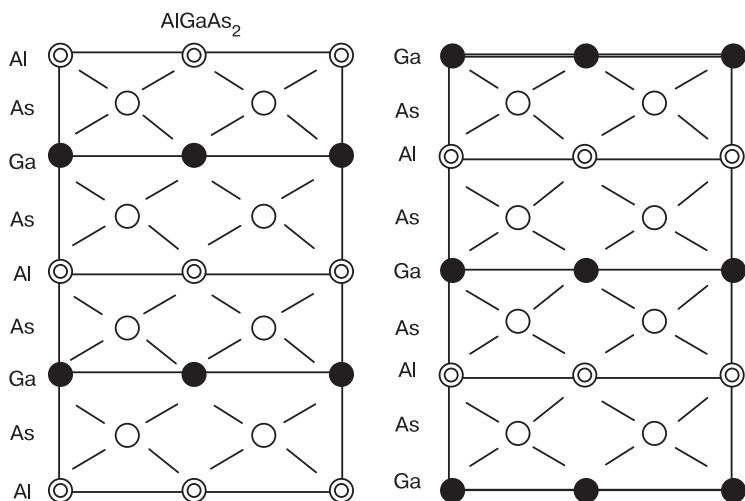


Рис. 3.14. Варианты расположения атомных слоев в ячейке соединения AlGaAs_2

вуют два возможных варианта расположения атомных слоев в элементарной ячейке соединения AlGaAs_2 (рис. 3.14). В первом варианте (слева) верхний, средний и нижний слои занимают атомы алюминия, в то время как в промежутке между ними расположены слои галлия. И те, и другие разделены слоями мышьяка, образующими с атомами металла верхнего и нижнего слоя ковалентно-ионные связи. В этом случае образуется фаза AlGaAs_2 . Во втором варианте (справа) атомы металлов располагаются в обратном порядке. То есть атомы галлия находятся в верхнем, среднем и нижнем слоях, а атомы алюминия располагаются между ними, и таким образом образуется противофаза GaAlAs_2 . Вследствие этого в областях упорядочения твердого раствора возникают домены AlGaAs_2 и антидомены GaAlAs_2 , состоящие из десяти элементарных ячеек фазы AlGaAs_2 и десяти элементарных ячеек антифазы GaAlAs_2 с параметром $c = 1,13$ нм, сгруппированные в чередующиеся «полосы» и образующие «елочку» или «паркет». Распад структурно неустойчивых твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в эпитаксиальных гетроструктурах в области составов $x \approx 0,50$ сопровождается образованием самоорганизованных периодических наноструктур [151].

Весьма интересны процессы самоорганизации, сопровождающие процессы кристаллизации, поскольку главное место в иерархии факторов неравновесности при формировании ячеистой структуры принадлежит градиенту кристаллизации G_T , так как он является следствием «открытости» системы, отвода тепла с фронта кристаллизации и «экспорта» энтропии из системы. Высокое значение градиента температуры $G_T \approx 20$ °С/мм на фронте кристаллизации при направленной кристаллизации сплавов Ni-W обеспечивает высокую скорость отвода тепла с фронта кристаллизации $G_T R$ и создает условия для формирования высокодисперсной, с высокой степенью структурного совершенства ячеистой структуры в интервале скоростей $R = 1,2\text{--}15$ мм/мин. На рис. 3.15

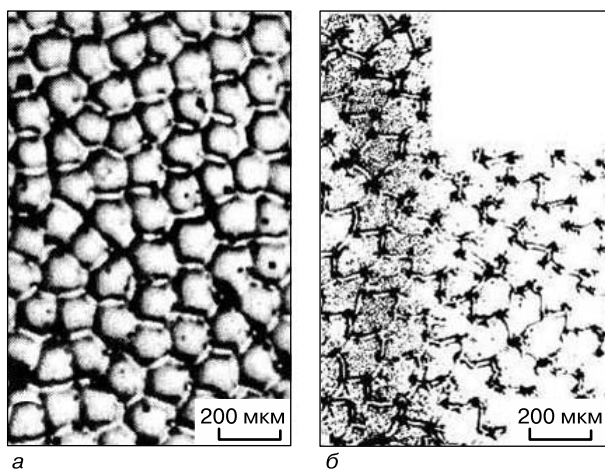


Рис. 3.15. Поперечные шлифы монокристаллов: *a* — при скорости кристаллизации $R = 4,0$ мм/мин, *б* — при $R = 6,8$ мм/мин с ориентацией (001)

представлены микрофотографии поперечных шлифов монокристаллов сплава НВ-4, закристаллизованных с различными скоростями. При $R = 6,8$ мм/мин происходит дополнительное упорядочение в расположении ячеек в плоскости (110). Полученная структура сильно напоминает ячейки Бенара.

На рис. 3.16 показана аппроксимация фрактальной структуры гексагональных ячеек, состоящих из четырех вытянутых гексагонов. При увеличении степени фрактальности вытянутость ячеек возрастает, что соответствует приближению к условиям формирования плоского фронта кристаллизации. Наличие фрактальной структуры внутри ячеек можно также рассматривать как появление дендритных признаков. Устойчивый рост монокристаллов сплава Ni-W вблизи точки конгруэнтного плавления является следствием процессов самоорганизации. Оптимальной микроструктуре монокристалла соответствуют определенные значения параметров роста, зависимость от факторов неравновесности нелинейна, поскольку двухфазная область при направленной кристаллизации расплава является открытой системой. Разветвленная сеть границ между ячейками, имеющих повышенный уровень свободной энергии, легко удаляется при подготовке поверхности затравки химическим травлением. При этом свободная энергия поверхности затравки существенно понижается, что способствует зарождению монокристалла [152].

Для углубленного изучения процессов самоорганизации в различных системах рекомендуем ознакомиться с работами [153–161].

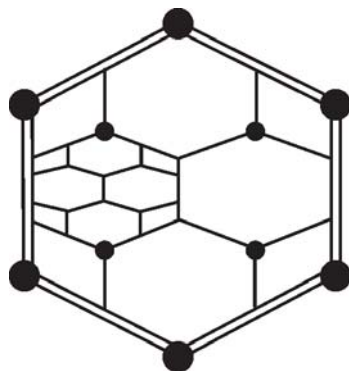


Рис. 3.16. Аппроксимация фрактальной структуры гексагональных ячеек

3.3. Некоторые представления о роли самоорганизации в наномире

В основу методологии нанотехнологий самоуправляемых физико-химических систем положены свойства наносистем, которые можно отнести к универсальным. Например, максимальный размер наносистемы ограничен областью действия размерных эффектов — во многих случаях ~ 100 нм. Это ограничивает размер наносистемы пределами, в которых возможно ее упорядочение самостабилизированными атомными кластерами. Модель такой сборки представлена в работе [162], при этом фрактальная размерность атомных кластеров близка к максимальной плотности упаковки атомов. В то же время фрактальная размерность наносистемы зависит от меры динамической устойчивости системы. Существует предположение, что при превышении предельного размера наносистемы, определяемого размерными эффектами, наносистема перестает быть адаптивной к внешнему воздействию по мультифрактальному механизму. Этот факт подтверждает взаимосвязь информационных свойств фракталов с волновыми процессами в кумулятивно-диссипативной среде. Повторим, однако, что, с нашей точки зрения, размер 100 нм не является критическим или вообще значащим. Принадлежность объекта к наномиру определяется демонстрацией им новых, нехарактерных в ином состоянии свойств и эффектов.

Для реализации самоуправляемого структурообразования при внешнем воздействии необходим независимый от подводимой энергии извне источник энергии. Таким источником является периодически выделяемая накопленная внутренняя энергия при переходе наносистемы в диссипативное состояние, причем энергия выделяется и поглощается квантами. Результатом этого является дискретность значений критических показателей, контролирующих неравновесную динамику наносистем при внешнем воздействии, связанную с информационными свойствами фракталов, адаптирующих систему к внешнему воздействию. Представление Б. Мандельбротом фрактальной размерности как меры фрагментации в виде $D = 1 + f$ позволяет считать, что способность структуры к делению на части (фрагментация) носит детерминированный характер, что и определяет дискретность значений фрактальной размерности. Более того, порог адаптивности системы к масштабнo-инвариантным перестройкам фрактальных множеств зависит от способности структуры поглощать выделяемую энергию. А. П. Стахов развил алгоритмическую теорию измерений на основе дискретных значений положительных корней уравнения обобщенной золотой пропорции. Он ввел последовательный ряд значений золотых пропорций: 1,618–1,465–1,380–1,324–1,285–1,255–1,232–1,213. Этот ряд моделирует систему самоподобных структур, в каждой из которых прослеживается конечность и бесконечность [163]. Вообще роль золотого сечения, рядов Фибоначчи и других аналогичных последовательностей в последнее время привлекает все большее внимание и интерес со стороны научного сообщества [164–168]. Как показали исследования, проведенные в МГУ группой профессора П. В. Короленко, дифракционные решетки, выполненные по алгоритмам золотого и серебряного сечения, обладают уникальными свойствами [169].

Использование различных алгоритмов при выборе оптимальных режимов нанотехнологий сводится к определению критических значений управляющего параметра для предыдущего и последующего кумулятивно диссипативных состояний при реализации последовательности кодов обратной связи. Предлагаемая методология проверена на различных системах, в том числе на физико-химической системе при восстановлении nanoоксидов железа, кристаллизации растворов и расплавов при введении нанопорошков, реакции мозга на внешние возбуждения, получения самоорганизационно устойчивых молекул в биосистемах, в условиях диссипативно-кумулятивного состояния наносистемы.

Нанотехнологии позволяют получать наносистемы, работающие как «на-ноингибиторы» и «нанокатализаторы». Общество вступило в эру создания еще более комплексного и универсального междисциплинарного направления, которое явится основой для анализа процессов взаимодействия сложных открытых систем в процессе эволюции, позволит теоретически моделировать, инструментально контролировать и управлять всеми стадиями эволюции взаимодействующих систем. Такое направление будет обладать прогнозируемостью, что крайне важно для стратегии будущего.

3.3.1. Кластер. Магические числа

На многих объектах в физике, химии и биологии показано, что переход от макрообъектов к частицам с размерами от 1 до 10 нм приводит к качественным изменениям физико-химических свойств отдельных соединений и получаемых на их основе систем. Среди наноскопических объектов большой интерес вызывают кластеры (образования, состоящие из различного числа атомов — от единиц до десятков и сотен тысяч), поскольку они занимают промежуточную область между отдельными атомами и консолидированным твердым телом и проявляют свойства, отличные от тех и других. Их физические характеристики существенно зависят от сорта входящих в них атомов, от их числа, причем сглаживание такой зависимости с ростом числа атомов в кластере свидетельствует о переходе материала из кластерного состояния в объемное. Наиболее изучены кластерные соединения металлов. Пристальное внимание к ним объясняется особенностями их электронной структуры с одной стороны, и относительной простотой их получения для экспериментальных исследований — с другой.

В литературе не сформировалось четкого разграничения между понятиями «кластер» и «наночастица». Иногда термин «кластер» используется, когда речь идет о частицах, состоящих из небольшого числа атомов, а термин «наночастица» — для более крупных агрегатов. Но это совершенно не регламентировано и, в частности, к наночастицам относят и кластеры из нескольких тысяч атомов. Обычно принято определять границу наночастицы в 100 нм. Различие имеется, если так можно выразиться, на интуитивном уровне. Повидимому, кластер все-таки более широкоохватывающее понятие. В водной среде (говоря высокон научным языком — в водном матриксе) часть молекул, и весьма значительная, образует структуры, называемые водными кластерами, но отнюдь не наночастицами. Эти водные кластеры ответственны за многие

свойства воды, включая информационные. Но все это очень нечетко, так что будем считать термины «наночастица» и «кластер» равноправными.

Процесс образования наночастицы и ее структура отличаются от таковых для объемной кристаллической частицы. Оптимальной формой любого тела, с точки зрения энергетической и структурной целесообразности, является сфера, что подтверждается сфероидальной формой как мельчайших капель, так и планет и звезд. Поэтому зарождающаяся вокруг отдельного изолированного атома наночастица будет стремиться принять сфероидальную форму с помощью наращивания вокруг себя точечных объектов — таких же атомов. Наиболее близкой к сфере для минимального, образующего полноценную законченную наночастицу, числа атомов является четырнадцатигранная конфигурация, названная Сугано кубооктаэдром. Она представляет собой 13-атомную структуру с атомом-зародышем в центре и 12 атомами, расположенными вокруг на серединах ребер куба, описанного вокруг атома-зародыша. Если соединить атомы прямыми линиями, то получится фигура, состоящая из шести квадратных граней и восьми граней, образованных равносторонними треугольниками. Кубооктаэдр легко трансформируется в икосаэдр. Такой принцип получил название структурного, а связанное с ним научное направление — структурная нанохимия.

Если нарастить на такой объект следующий слой, то для завершения фигуры понадобится еще 42 атома и их число в наночастице достигнет 55. Таким образом, может быть построен ряд кластеров, представляющих собой завершенные наночастицы, стремящиеся в идеале к сферической форме. Число атомов N для n слоев в такой наночастице можно определить по формуле:

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3], \quad (3.1)$$

а число поверхностных атомов $N_{\text{пов}}$ — из выражения:

$$N_{\text{пов}} = 10n^2 - 20n + 12. \quad (3.2)$$

Эти две простые формулы позволяют определять долю поверхностных атомов для любого количества частиц, образующих завершенную наночастицу, что позволяет судить о том, насколько ее свойства отличаются от свойств объемного материала. С их же помощью можно построить ряд магических чисел для кластеров любых материалов, исходя из концепции структурного принципа образования наночастицы. Диаметр искомой наночастицы (или кластера) определится как $(2n - 1)d$, где $d = a/\sqrt{2}$ — межцентровое расстояние ближайших соседей, a — постоянная решетки. В случае использования в качестве первоосновы не центрированной решетки, а гексагональной плотной упаковки, получится другой ряд магических чисел: 13, 57, 153, 321,

Существует еще один подход, основывающийся на электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Структурные магические числа получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел. Эти магические числа не связаны с электронной

структурой, но зачастую фактором, определяющим энергетический минимум структуры наночастицы, является взаимодействие валентных электронов атомов. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, будут значительно более устойчивыми и порождают наночастицы с другими магическими числами и другими кристаллографическими конфигурациями. Для натрия это электронные магические числа 3, 9, 20, 36, 61, Есть мнение, что меньшие по размеру кластеры определяются электронной структурой, а большие — структурой кристаллической решетки.

С точки зрения физики твердого тела, в так называемой модели желе кластер атомов рассматривается как один большой атом. Положительный заряд ядра каждого атома кластера считается равномерно распределенным по шару с объемом, равным объему кластера. Таким образом, энергетические уровни кластера могут быть получены путем решения уравнения Шрёдингера для описанной системы, аналогично тому, как это делается для атома водорода. Электронные магические числа кластера соответствуют такому числу электронов суператома, при которых верхний энергетический уровень заполнен до конца. Порядок уровней в модели желе отличается от такового в атоме водорода. В этой модели магические числа соответствуют кластерам с такими размерами, при которых все уровни, имеющие электроны, заполнены до конца.

Альтернативная модель, используемая для вычисления свойств кластеров, рассматривает их как молекулы и применяет для вычислений существующие теории молекулярных орбиталей, такие как теория функционалов плотности. Этот подход можно использовать для вычисления реальной геометрической и электронной структуры маленьких металлических кластеров. Вполне естественно, что никаких энергетических зон или полос в маленьких кластерах не существует, а имеется набор разрешенных уровней, как в суператоме.

Методами теории функционала плотности были исследованы малоатомные частицы алюминия. Теоретический анализ преподнес немало сюрпризов. Оказалось, что для частиц, в состав которых входит менее шести атомов, характерна абсолютно плоская двухмерная структура; с увеличением числа атомов характерна уже объемная трехмерная система. Изменение геометрии сопровождается трансформацией электронной структуры.

Фрактальные кластеры, изучаемые с помощью моделирования по алгоритму ограниченной диффузией агрегации (ОДА), являются полным аналогом дендримерных структур, которые представляют собой сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы. Это новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Размеры дендримеров изменяются в пределах от 2 до 15 нм, и они являются естественными нанореакторами. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в открытой форме и являются подобием двухмерного фрактального кластера, а дендримеры с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры.

3.3.2. Структурные скелеты и надмолекулярное состояние вещества. Понятие мезофазы

Толчком к развитию идей, излагаемых в этом разделе, стало обнаружение так называемых клатратных соединений. К ним относятся гидраты типа $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, всем известный комплекс аргона с гидрохиноном $\text{Ar} \cdot 8,8\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ и многочисленный ряд других соединений, в которых осуществляется дисперсионный тип межмолекулярных взаимодействий между атомами благородных газов или молекулами предельных углеводородов, с одной стороны, и молекулами воды, мочевины или гидрохинона — с другой.

В середине прошлого века Пауэлл обратил внимание на то, что подобные соединения изоструктурны и состоят из существенно различных подсистем: относительно жесткого каркаса из связанных водородными связями молекул гидрохинона (они были названы им молекулами-хозяевами) с полостями молекулярного размера, в которых располагаются молекулы-гости. Последние в идеале могут быть координационно насыщенными и связанными с каркасом только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Однако благоприятное пространственное соответствие (комплементарность) гостевой и хозяйской подсистем приводит к тому, что соединение подобного рода (клатрат) становится термодинамически более устойчивым, чем смесь из компонентов «гостя» и «хозяина» при тех же условиях.

Таким образом, Пауэлл обнаружил, понял и описал принципиально новую, более высокого уровня организацию химической материи [170]. Разумеется, были обнаружены соединения, в которых между молекулами «гостей» и «хозяев» существует слабое химическое взаимодействие (координато-клатраты), и соединения, в которых это взаимодействие достаточно сильное, но пространственная комплементарность оказывает существенное влияние на свойства образующихся соединений. В клатратах соотношение между «гостем» и «хозяином» часто бывает нецелочисленным. Способность «гостя» к клатратообразованию определяется главным образом его размером и формой, и в меньшей степени его химической природой. «Гостями» могут быть молекулы, ионы и атомы. Частичное или полное заполнение полостей «гостями» соответствующего размера стабилизирует клатратный каркас. Клатраты являются типичными представителями надмолекулярных образований. Их можно определить как соединения, образованные включением молекул одного сорта, называемых «гостями», в полости кристаллического каркаса из молекул другого сорта (или в полость одной большой молекулы), называемых «хозяевами», без образования какой-либо специфической химической связи между «гостем» и «хозяином». Таким образом клатратные соединения являются специфическим объектом нанохимии, поскольку от молекул они ушли, а до компактного макросостояния не дошли.

Термин «клатрат» происходит от латинского *clatratus*, что означает замкнутый, окруженный со всех сторон. В настоящее время вместе с термином «соединения включения» он используется независимо от того, какую форму имеет полость, и указывает на то, что между «гостем» и «хозяином» нет никаких специфических химических взаимодействий. В системе гость–хозяин реакционная способность компонентов и стабильность образующихся соединений

зависят от пространственной комплементарности (пространственного соответствия).

В 1973 г. французский химик Жан-Мари Лен, подчеркивая важную роль невалентных взаимодействий в формировании подобных соединений и обсуждая их свойства, ввел термин «супрамолекулярная (надмолекулярная) химия», а в 1987 г. ему, американцам Чарльзу Педерсену и Доналду Крэму была вручена Нобелевская премия по химии за достигнутые успехи в этой области знаний.

Супрамолекулярные структуры — это большие молекулы, образованные группировкой или связыванием нескольких меньших молекул. Форма их может быть весьма разнообразной, и супрамолекулярные структуры могут синтезироваться в виде молекулярных треугольников, квадратов, пятиугольников, шестиугольников и даже в виде трехмерного октаэдра. Меньшие молекулы могут иметь форму линейного элемента или углового. Собранные из них молекулярные квадраты являются практически плоскими, с небольшими отклонениями от идеальной плоскости. Однако наиболее характерной формой организации супрамолекулярных структур являются дендриты — фрактальные структуры, полученные в результате самосборки молекул. Микрофотографии типичных дендритов приведены на рис. 3.17, 3.18 и 3.19. Дендриты могут связываться в супрамолекулярные структуры более высокого уровня, называемые дендримерами.

Можно ввести понятие мезофазы как способа описания мезоскопического мира — обширной области, лежащей между микроскопическими и макроскопическими пространственными масштабами. От исследований в этой области ожидается ответ на фундаментальный вопрос: как действие квантовых законов трансформируется при переходе от мира элементарных частиц к миру классической макроскопической физики? Сам термин «мезоскопический» был



Рис. 3.17. Микрофотография типичного дендрита (увеличение $\times 1000$)

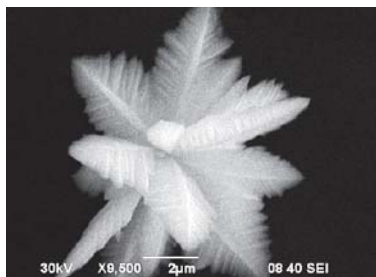


Рис. 3.18. Дендритные фрактальные кристаллиты кобальта. Получены Р. П. Колмыковым. Источник: <http://www.nanometer.ru/>



Рис. 3.19. Морозные узоры на стекле

введен ван Кемпеном в 1981 г. уже после появления терминов с приставкой «нано-». Поэтому можно считать наномир дном мезоскопического мира и его составной частью, некоей пограничной областью, связующей мир элементарных частиц с мезоскопическим миром. Мы бы рискнули определить в этом контексте наномир как поверхностную фазу мезомира.

Мезоскопические системы всегда связаны, но чаще всего очень слабо, с большими системами, зачастую бесконечными. Не секрет, что и физика твердого тела, и статистическая физика оперируют хотя и с атомами, и молекулами, но, так сказать, в макроскопическом исполнении, предполагающем, что и число частиц, и занимаемый ими объем стремятся к бесконечности, да еще и при постоянной плотности частиц. Понятно, что для наномира постоянная плотность частиц в бесконечной системе является абсолютно недостижимой. Многие законы, справедливые для макрофизики, неверны в мезофизике. К примеру, правило сложения сопротивлений при параллельном и последовательном соединении проводников в мезофизике гораздо более сложно выглядит в связи с необходимостью учитывать волновой характер движения электронов. А в то же время мезоструктуры могут служить волноводами для фотонов и поэтому распространение электромагнитных волн в них сходно с поведением электронов. Вообще электрон-фотонное взаимодействие — один из интереснейших вопросов мезофизики.

3.4. Применение процессов самоорганизации для технологических целей

Практически все технологические процессы получения материалов для различных целей представляют собой переход от хаотической структуры (расплав, раствор, электролит, газовая среда, твердая фаза для твердофазных реакций) к упорядоченному когерентному состоянию, что можно трактовать как процесс самоорганизации. Реактор, в котором протекает образование твердотельной фазы, является открытой системой и обменивается с окружающей средой энергией, веществом и информацией, причем процессы протекают в условиях, далеких от равновесного состояния. Это вызвано резкими границами концентраций и температур между твердой фазой и окружающей средой, жидкой или газообразной, разницей между скоростями роста и достижения равновесия на границе роста.

Эволюция системы имеет неустойчивый характер и может развиваться разными путями, определяемыми механизмами роста и условиями диссипации энергии. Эти неустойчивости могут иметь различную природу: химическую, гидро- и газодинамическую, смешанную и т. д. При нарушении равновесия в хаотической структуре (газ, жидкость) при переходе через точку бифуркации в системе останется устойчивым небольшое количество коллективных мод, что и определит спонтанное возникновение упорядоченной структуры, т. е. процесс самосборки частей в структуру.

Существует проблема, связанная с воспроизведением структуры материала при синтезе кристаллов. Чем больше соотношение между равновесной упорядоченной кристаллической структурой и дефектами в ней, тем в более

близких к состоянию равновесия условиях получается материал и тем меньше разброс в концентрации дефектов от процесса к процессу. Но расположение дефектов каждый раз будет новым. Это означает, что около состояния глобального равновесия, соответствующего кристаллу, существуют отличные от него локальные устойчивые состояния, соответствующие дефектам кристаллической структуры. Эти состояния заполняются с ненулевой вероятностью, и их распределение в пространстве каждый раз неповторимо из-за индивидуальности условий получения материала.

При синтезе материала в условиях, далеких от равновесия, структура содержит большое количество дефектов и подсистем разных масштабов, что позволяет говорить о зависимости воспроизводимости от степени удаления от равновесия. Применение идей самоорганизации к проблемам твердотельных материалов позволяет получать принципиально новую информацию о материалах и механизмах их роста при использовании традиционных методов исследования, так как любая характеристика материала является «репликой» суммы всех процессов, имевших место в период его роста. Поэтому разработка новых алгоритмов обработки информации об эволюционных процессах в материалах, получаемых традиционными методами, представляется более перспективной, чем создание новых методов и инструментов. В качестве критериев самоорганизации предлагается использовать фрактальную размерность, S-теорему Климонтовича (позволяет делать заключения о степени упорядочения различных состояний вещества путем сравнения энтропии этих состояний, перенормированных к среднему значению эффективной энергии) и анализ временной последовательности переменных параметров системы, поскольку она носит следы всех других переменных и позволяет безмодельным способом идентифицировать ключевые особенности динамики системы [171].

При изучении мезодинамики приходится считаться со склонностью к разнообразным коллективным и нелинейным самоорганизующимся модам поведения громадного числа частиц и квазичастиц, их высокой подвижностью, а также отсутствием информативных методик с адекватным пространственно-временным разрешением. Стремление интенсифицировать технологические процессы и режимы эксплуатации материалов ставит их в условия, все более далекие от термодинамического равновесия, и делает изучение динамических и самоорганизующихся процессов на мезоуровне, связывающем микро- и макрохарактеристики, еще более актуальным. Опыт показывает, что наиболее интересный интервал характерных времен эволюции мезодефектов соответствует радиодиапазону частот. Радиочастотные методы получения информации о быстро протекающих процессах на мезоскопическом структурном уровне слабо развиты, но очевидные потенциальные преимущества — максимальное возможное в природе быстродействие, универсальность (все виды связей в твердых телах имеют электромагнитную природу), легкость реализации пассивных бесконтактных способов — делают их весьма перспективными [172].

Эффекты самоорганизации имеют место во многих технологических процессах, и для их анализа необходим очень большой объем, поэтому мы рассмотрим только некоторые из них. Надо отметить, что самоорганизация является не только позитивным явлением, но иногда и негативно влияющим

на технологический процесс, поскольку может приводить к появлению не предусмотренных эффектов и структур.

Значительный интерес представляют явления самоорганизации в газовом разряде, поскольку он является основой для многих технологических методов как микро-, так и нанотехнологии (магнетронного ионного распыления, ионного и ионно-плазменного травления, ионной имплантации и др.). Классически для описания газового разряда используют линейные процессы, однако такие явления, как экзотермическая, память о прошедшем ранее в системе разряде и ряд других, убеждают, что на самом деле необходимо прибегать к аппарату нелинейной динамики и учитывать протекающие в нем процессы самоорганизации и нелинейные проявления как апериодического, так и колебательного характера.

Необходимо понять, чем обусловлены достаточно долговременные изменения в разряднике, вызванные действием разряда, и почему при определенных условиях по мере развития разряда меняются такие его характеристики, как, например, коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии. Вопрос о том, могут ли в газовом разряде возникать ассоциаты молекул рабочего газа и распыляемого вещества, весьма важен, поскольку такие ассоциаты будут встраиваться в структуру получаемых наночастиц или нанопленок и влиять на их характеристики. Существует экспериментальное подтверждение образования в открытых неравновесных системах сложных молекулярных структур из простых газовых молекул [173].

В атмосфере разряда могут возникать и химические соединения, воздействующие на параметры разряда. Поскольку активность этих соединений подавляется разрядом, это приводит к возможности самоорганизации, выражающейся в появлении различных нелинейных периодических процессов. Моделирование процессов в газовом разряде, подтвердило возможность рождения в газовом разряде химических соединений, вносящих элементы существенной нелинейности в характер разряда. Эти соединения имеют конечную летучесть и образуют пленку на поверхности, что является крайне нежелательным [173]. Они могут самоорганизовываться и создавать на поверхности подложки упорядоченные структуры, представляющие собой сеть из адсорбированных молекул, как показано, например, на рис. 3.20. Наиболее эффективно такой процесс самоорганизации проходит при комнатной температуре (при нагреве сеть размывается, а при охлаждении исчезают признаки упорядоченности). Возникновение такой наноструктурной сетки, не предусмотренное технологией получения вольфрамовых микросфер, заставляет вводить дополнительные технологические операции для очистки микросфер. В данном случае с самоорганизацией приходится бороться.

Для микросистемной техники, в отличие от субмикронной и нанотехнологической, базовыми являются размеры в единицы, десятки и иногда сотни микрометров, но при этом в системе имеются элементы с размерами в доли микрометра (в частности, сенсоры). Совместить в технологическом цикле элементы с критическими размерами, отличающимися на 3–4 порядка, возможно методами самосовмещения и самоформирования с использованием групповых методов обработки [174].

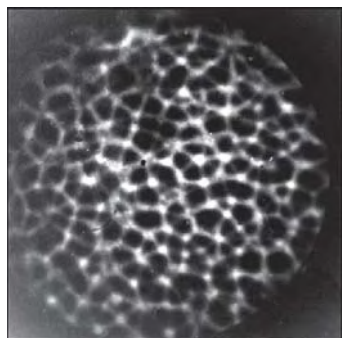


Рис. 3.20. Самоорганизованная сеть молекул, адсорбированных на подложке — сфере из вольфрама диаметром 1 мкм

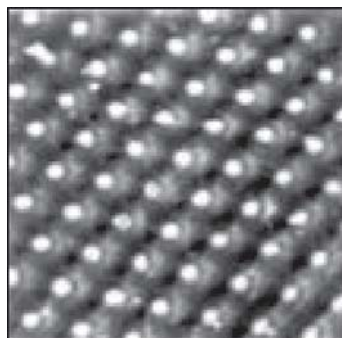


Рис. 3.21. АСМ-изображение поверхности кремния после воздействия 4 пучков лазерного излучения [175]

В последнее время возник интерес к применению квантовых точек и наноразмерных островков в качестве основы для светодиодов, призванных заменить в будущем лампы накаливания. Понятно, что получать в массовом производстве структуры из квантовых точек методом поатомной сборки неэффективно. Единственным пока решением является применение методов самоорганизации и самосборки, позволяющих получать всю структуру в рамках единого технологического цикла.

В работе [175] описана возможность выращивания массивов наноразмерных островков на поверхности монокристаллического кремния и арсенида галлия под воздействием такого организующего фактора, как лазерное излучение. Для лазерного стимулирования процесса самоорганизации использовались четыре интерферирующих лазерных пучка, создающих на поверхности монокристалла подложки упорядоченную систему интерференционного поля. При этом два пучка располагаются в горизонтальной плоскости, а два — в вертикальной. Изменяя поляризацию лазерного излучения, можно влиять на процесс самоорганизации получаемых островков и, следовательно, на их структуру. Размеры полученных островков составляют: в поперечнике 60–100 нм, по высоте 6–12 нм. При этом поперечные размеры островков в 5–10 раз меньше периода стоячей волны интерферирующего лазерного излучения. Структура стоячей волны представляет собой сумму двух взаимно-перпендикулярных полос, вблизи области максимумов интенсивности излучения и возникают островки, что позволяет реализовывать принцип групповой обработки, так как система стоячих волн легко реализуется на всей поверхности подложки. Между островками образуются протяженные области размером 30×150 нм. Интересной особенностью этого процесса самоорганизации является появление рядом с островками ямок различной конфигурации с размерами от 30 нм и глубиной около 50 нм, причем ямки располагаются по обе стороны от островков, образуя упорядоченную структуру другого уровня. Образец структуры, полученный с помощью АСМ, приведен на рис. 3.21. По всей видимости, применение интерференционных полей для воздействия на процессы самоорганизации является перспективным технологическим приемом.

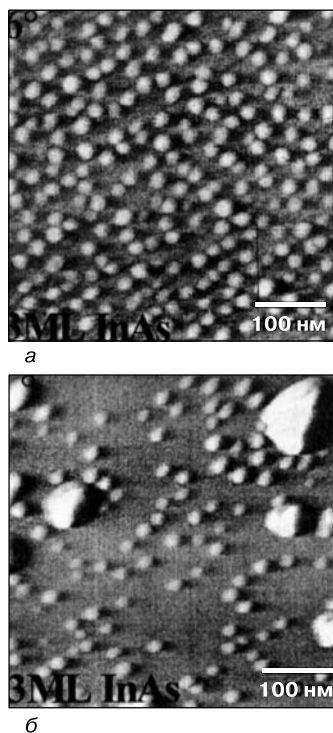


Рис. 3.22. Рост квантовых точек InAs на вицинальной (а) и монокристаллической (б) поверхностях [176]

При исследовании процессов выращивания квантовых точек на поверхности подложек установлено, что процесс самоорганизации таких структур сильно зависит от состояния и структуры поверхности одного и того же материала. Процесс самоорганизации массивов квантовых точек InAs на монокристаллической и вицинальной поверхностях кристаллов арсенида галлия изучался [176] с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии — одного из самых прецизионных методов получения наноразмерных полупроводниковых структур. В обоих случаях был реализован процесс самоорганизации массивов квантовых точек, но по-разному. Удалось установить, что на поверхности (100) монокристалла происходит агрегация кластеров, подобно процессу слияния жидких капелек. Рост квантовых точек на вицинальной поверхности происходит иначе: кластеры InAs оказываются гораздо более однородными по диаметру, чем при росте на монокристаллической поверхности (на рис. 3.22 приведено АСМ-изображение полученных массивов квантовых точек для этих поверхностей). Возможно, это связано с тем, что вицинальная поверхность не является атомарно гладкой поверхностью, а представляет собой ступенчатую поверхность с наноразмер-

ными ступеньками настолько мелкими, что их структура не просматривается в микроскопе.

Процессы самоорганизации имеют место и при более традиционных методах выращивания полупроводниковых структур. В работе [177] исследовались процессы самоорганизации при выращивании пленок германия и кремния на поверхности медных подложек путем осаждения в среде атомарного водорода. Размолотый порошок германия или кремния помещали в нагреваемую до 800 К лодочку, расположенную внутри проточного реактора, через который прокачивалась атомно-молекулярная смесь водорода. Возле лодочки располагалась медная подложка, на нее осаждался германий или кремний при температуре 295 К. Структура поверхности получаемых пленок исследовалась методами сканирующей туннельной микроскопии. Было установлено, что только после образования сплошного покрытия, изолирующего медную подложку от потока наносимого материала, начинает образовываться наноструктура, показанная на рис. 3.23. Эта структура представляет собой полосы из холмов высотой около 5 нм и диаметром 30–40 нм. Подбором технологических параметров удавалось усиливать процесс самоорганизации и получать более упорядоченные структуры, но только после образования сплошной, а не островковой структуры.



Рис. 3.23. Наноструктура германия на медной подложке. Скан 550×550 нм

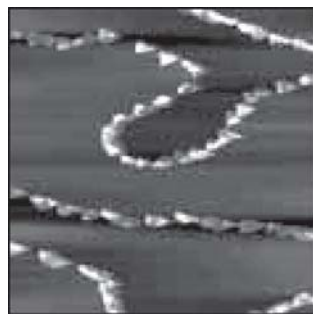


Рис. 3.24. Нанопроволоки Cu

В процессах самоорганизации и самосборки исключительно важной представляется роль поверхности. Все исследования желательно проводить на атомарно чистых поверхностях, которые получаются либо расколом образца в высоком вакууме, либо методами прецизионной очистки. Получаемые атомарно-чистые поверхности имеют атомную структуру, отличающуюся от структуры соответствующих атомных плоскостей в объеме кристалла. Такие поверхности часто называют реконструированными. Они возникают за счет уменьшения числа ненасыщенных связей при перегруппировке атомов на поверхности [178].

Одной из актуальных задач нанотехнологии, в том числе полупроводниковой, является получение нанопроволок. В очень далекой перспективе на их основе, может быть, удастся создать трос для космического лифта, но и в настоящее время они могут использоваться для решения разнообразных практических задач, включая создание наносенсоров. Причем интерес представляет получение не только отдельных нанопроволок, но и их массивов. Получать такие проволоки можно при создании условий, стимулирующих анизотропный рост наноструктур. Недавно была открыта самоорганизация квантовых проволок на основе силицидов редкоземельных металлов (ErSi_2 , DySi_2 , GdSi_2 и др.) на поверхности $\text{Si}(100)$ [179, 180]. Максимальная анизотропия роста (ширина нанопроволок достигает 3–11 нм, а их длина — 450 нм) обусловлена анизотропией несоответствия решеток силицида и кремния при определенных условиях.

Для стимуляции анизотропного роста могут служить атомные ступени. Используя такой подход, удалось реализовать свободную миграцию атомов Cu, осаждаемых при комнатной температуре на сформированную реконструкцию $\text{Si}(111)$. На атомных ступенях они закрепляются, и происходит декорирование ступеней атомами меди. Формирующиеся на ступенях островки Cu сливаются, образуя протяженные нанопроволоки (рис. 3.24). Методы для формирования заданного рельефа поверхности уже разработаны, и этот способ позволяет формировать нанопроволоки практически любой заданной формы, что расширяет возможности их использования в различных нанoeлектронных устройствах [178].

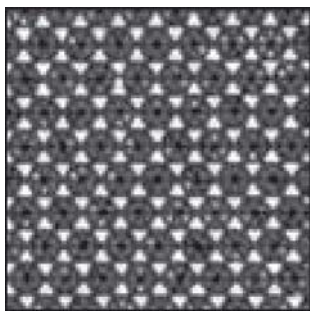


Рис. 3.25. Массив магических нанокластеров Al

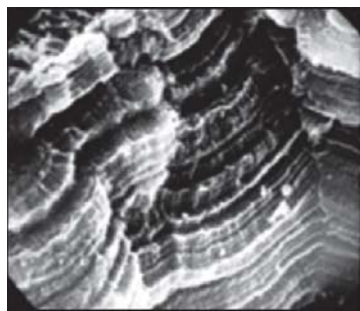


Рис. 3.26. Структура пленки вдали от диафрагмы

Наибольший интерес представляет получение самоорганизованных квантовых точек, состоящих из определенного числа атомов — магических кластеров, поскольку они обладают наиболее совершенной структурой и, соответственно, требуемыми электронными свойствами. Поскольку электронные свойства нанокластеров сильно зависят от их размеров, для практических целей важно, чтобы распределение нанокластеров по размерам было как можно более узким, а в идеале желательно, чтобы массив кластеров был монодисперсным и все кластеры имели идентичную структуру и размеры. Такие кластеры и называют магическими. Также крайне желательно, чтобы кластеры образовывали совершенную двумерную структуру. В начале 2000-х гг. были впервые сформированы упорядоченные массивы магических нанокластеров. Самая высокая степень упорядочения была достигнута при самоорганизации атомов металлов III группы Периодической системы (Al, In, Ga) на поверхности Si (рис. 3.25) [178]. Такая технология является оптимальной для получения светоизлучающих структур.

Рассмотрим некоторые вопросы самоорганизации, связанные уже с наноразмерными пленками и их применением для технологических целей. Не всегда для технологических целей требуются идеально гладкие совершенные пленки. Так для покрытий, наносимых на электроды кардиостимуляторов, каталитических покрытий, более эффективны пленочные структуры с развитой поверхностью. В термоядерных установках образуются пленки с различным рельефом, структурой и свойствами вследствие эрозии поверхностей, контактирующих с плазмой. На рис. 3.26 показана морфология пленки, образовавшейся вдали от диафрагмы, а на рис. 3.27 — выросшей вблизи диафрагмы в условиях самоорганизации. Полагают, что пленки второго типа более благоприятны для работы токамака [181].

Процессы самоорганизации особенно характерны для процессов золь-гель-технологии, использующих осаждение наночастиц, находящихся в виде взвеси в водных или неводных растворах. Золь-гель-технологии являются неким синтезом последних достижений нанотехнологии и коллоидной химии. Их суть заключается в получении в активной среде (растворе или расплаве, содержащем растворитель и некую связующую субстанцию) крайне мелкодис-

сперсной (до единиц нанометров) взвеси наносимого материала, нанесения этой взвеси на поверхность подложки и удаления растворителя и связующей субстанции. В результате на поверхности подложки остается тонкая пленка вещества, имеющая совершенно необычную структуру и обладающая особыми свойствами.

Отличие золь-гелей от коллоидных растворов состоит в том, что в коллоидных растворах наночастицы должны иметь электрический заряд, вследствие чего происходит их взаимное отталкивание и противодействие гравитационной силе. Поэтому коллоидные взвеси могут находиться во взвешенном состоянии очень долгое время, до месяцев. При золь-гель-технологии частицы интенсивно осаждаются на подложку, поэтому они должны быть электронеутральными. Схема золь-гель-процесса приведена на рис. 3.28, а установка для ее реализации — на рис. 3.29.

В настоящее время золь-гель-технологии неорганических материалов интенсивно развиваются. С их помощью получены новые виды тонкой керамики, тонкие пленки с уникальными физическими свойствами, оптические среды, неорганические композиты, нанокompозиты. Очень большая часть научных разработок посвящена золь-гель-технологиям оксидных материалов, что связано с исключительной ролью этих материалов в полупроводниковой газочувствительной сенсорике, катализе, волоконной оптике и радиотехнической керамике. С помощью золь-гель-технологии получают не только пленки, но и объемные макроструктуры, состоящие из наноразмерных частиц, например ажурную структуру, напоминающую поролон или пенопласт. Такая структура называется аэрогелем и характеризуется высокоразвитой поверхностью

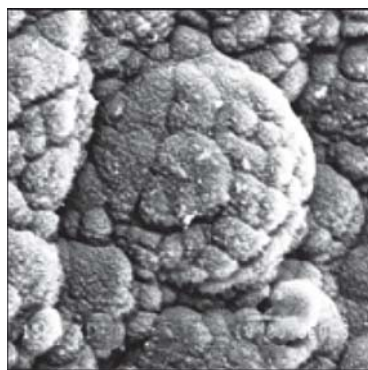


Рис. 3.27. Структура пленки вблизи диафрагмы

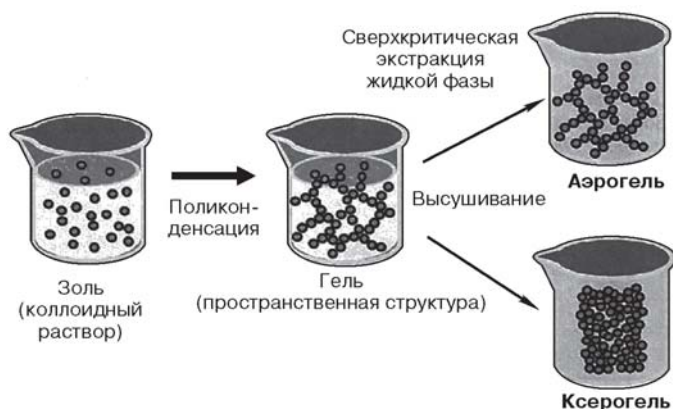


Рис. 3.28. Схема реализации золь-гель-процесса [182]

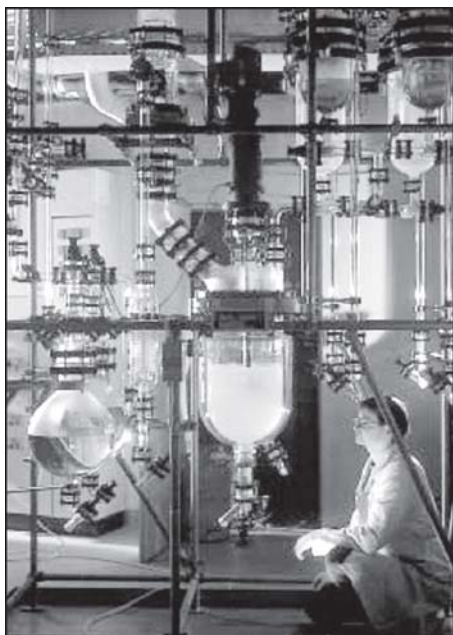


Рис. 3.29. Золь–гель-реактор

(1 г аэрогеля имеет площадь $\sim 1000 \text{ м}^2$) и может использоваться в качестве контейнера (1 г аэрогеля может хранить 20 г гидразина и 40 г азотной кислоты). В перспективе предполагается, что на основе аэрогелей будут созданы емкости для безопасного хранения жидкого водорода, и тогда водородный двигатель станет безопасной повседневностью.

Процессы самоорганизации играют громадную роль и в металлургии. Получение неравновесного состояния металлов и сплавов путем быстрого охлаждения (закалки) известно давно. Для сплавов закалка фиксирует пересыщенный по отношению к низким температурам твердый раствор. Принципиально новой является использующая принципы самоорганизации лазерная закалка из жидкости, при которой на поверхности детали фиксируется не только равномерное

распределение элементов, но и высокотемпературная структура жидкого металла, в предельном случае характеризующаяся как аморфная. Высокоскоростная кристаллизация сопровождается рядом структурных, морфологических и композиционных эффектов. Характерный признак переходных структур, образующихся при увеличении скорости кристаллизации, — ослабление ветвления дендритных структур, что способствует получению более высокой структурной однородности и гомогенности [183].

Разработка на принципах самоорганизации алмазоподобной композиционной нанокерамики SiC функционального назначения позволила получить качественно новый уровень эксплуатационных свойств металлообрабатывающего инструмента и пар трения. Особенностью данной нанотехнологии является то, что при каждом замкнутом цикле имплантации кремния и углерода из паровой фазы в условиях закалывания в результате хемосорбции самоорганизуется алмазоподобная наноструктура с новыми химическими свойствами, которая может рассматриваться как молекула, но обладающая поверхностью, что является признаком твердого тела. Подобные технологии предполагается использовать при разработке малых космических аппаратов, микро- и наноспутников и при реализации проекта «Стеклянные спутники» [184].

Одной из проблем технологических применений плазменно-растворных систем является совмещение химической активности плазмы с возможностями организации селективных процессов в растворах. Плазменно-растворная система позволяет чередовать прямое действие плазмы на обрабатываемый материал с действием активированного плазмой раствора, что достигается

созданием в объеме раствора долго живущих плазменных образований. Такие образования могут быть созданы при прохождении тока через электролит непосредственно в его объеме. Появление этих плазменных образований представляет собой процесс самоорганизации плазменных структур, форма которых зависит от свойств раствора, а продолжительность существования достигает десятых долей секунды [185].

Многообразие применений принципов самоорганизации в технологических процессах невозможно охватить в рамках одного раздела, что предполагает написание отдельного учебника на основе этих материалов.

3.5. Самоорганизация в биологических объектах

Любой живой организм представляет собой иерархию большого количества автономных и связанных подсистем, в которой передающиеся с верхнего уровня сигналы управления не имеют характера жестких команд, а предопределяют переходы подсистем из одного режима функционирования к другому. Такое устройство позволяет избежать неустойчивостей, которые возникают в сложных системах с жестким централизованным управлением. Главная особенность биологических систем заключается в том, что они способны к самоорганизации, т. е. спонтанному образованию и развитию сложных упорядоченных структур, что не противоречит законам термодинамики, поскольку все живые биологические системы являются открытыми и обмениваются энергией с окружающей средой. Благодаря потоку энергии, проходящему через систему и диссипируемому ею, система становится активной и приобретает способность к автономному образованию структур. Хотя отдельные элементы системы, такие как живые клетки, обладают сложной внутренней структурой, вся их сложность не проявляется во взаимодействиях между ними, и с точки зрения макросистемы они функционируют как достаточно простые объекты с малым числом эффективных степеней свободы [186].

Наиболее простой путь изучения биологических систем — моделирование происходящих в них процессов на более простых объектах, таких как биокolloиды или жидкокристаллические системы. Процессы самоорганизации, протекающие в подобных системах, оказывают влияние на электрофизические свойства биокolloида, особенно при высоких (для биосистем, естественно) температурах, когда жирнокислотные основы влияют на перемещение примесных зарядов и электропроводность [187].

Многие биологические материалы принадлежат к наномиру и могут классифицироваться как наночастицы. Бактерии, размеры которых находятся в интервале между 1 и 10 мкм, можно отнести к мезоскопическому миру, в то время как вирусы с размерами от 10 до 200 нм находятся в самом начале наношкалы. Размеры белков обычно находятся между 4 и 50 нм и относятся к нанометровому диапазону. Строительными блоками белков являются аминокислоты, которые имеют размеры около 1 нм, что находится вблизи нижней границы наноструктур. В природе можно найти более 100 аминокислот, но только 20 из них используются организмами при синтезе белков. При формировании молекул белков эти 20 аминокислот последовательно соединяются

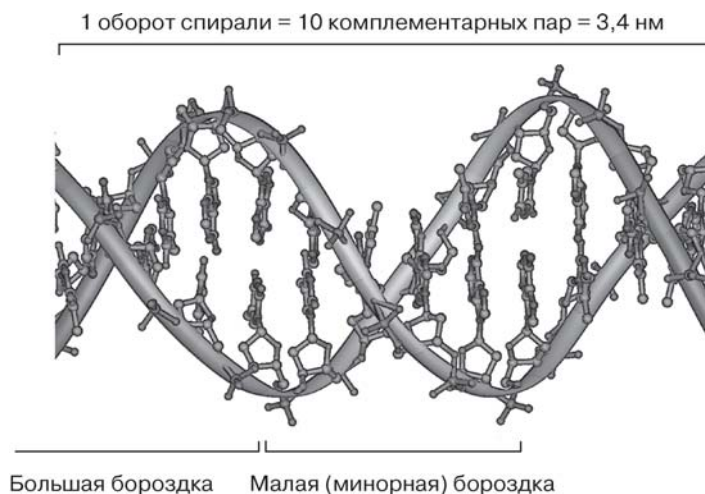


Рис. 3.30. Двойная спираль структуры ДНК

друг с другом прочными пептидными химическими связями и образуют длинные полипептидные цепи, содержащие сотни и тысячи аминокислот. В некотором смысле они напоминают такие двумерные структуры, как нанопроволоки. Структура их эластична, поэтому в результате изгибов полипептидные наноцепи упаковываются в сравнительно небольшие объемы, соответствующие наночастице с типичным диаметром от 4 до 50 нм. Следовательно, белок является наночастицей, представляющей собой упакованную определенным образом полипептидную наноцепь [39].

Самоорганизация и пространственная структура рибонуклеиновых кислот (РНК), имеющих одонитевые молекулы (в отличие от двойных спиралей дезоксирибонуклеиновых кислот, ДНК), регулируются, так же как и для ДНК, за счет одинаковых сил, например водородных связей. Дезоксирибонуклеиновая кислота — длинная полимерная молекула — имеет структуру упакованной наноцепи. Ее строительными блоками являющиеся 4 нуклеотида. Молекула ДНК человека содержит около $140 \cdot 10^6$ нуклеотидов и представляет собой две нуклеотидные наноцепи, закрученные между собой с периодом 3,4 нм и диаметром 2 нм. ДНК упаковывается в хромосому около 6 мкм длиной и 1,4 мкм шириной и вынуждена многократно скручиваться и складываться. Сама хромосома не настолько мала, чтобы считаться наночастицей, поскольку ее размеры лежат в мезоскопическом диапазоне.

Каждый нуклеотид состоит из азотистого основания, сахара (дезоксирибозы) и фосфатной группы. Связи между нуклеотидами в цепи образуются за счет дезоксирибозы и фосфатной группы. В подавляющем большинстве случаев (кроме некоторых вирусов, содержащих одноцепочечную ДНК) макромолекула ДНК состоит из двух цепей, ориентированных азотистыми основаниями друг к другу. Эта двухцепочечная молекула спирализована. В целом структура молекулы ДНК (рис. 3.30) получила название «двойная спираль». В ДНК

встречается четыре вида азотистых оснований (аденин, гуанин, тимин и цитозин). Азотистые основания одной из цепей соединены с азотистыми основаниями другой цепи водородными связями согласно принципу комплементарности: аденин соединяется только с тимином, гуанин — только с цитозином. Последовательность нуклеотидов позволяет «кодировать» информацию о различных типах РНК, наиболее важными из которых являются информационные, или матричные (мРНК), рибосомальные (рРНК) и транспортные (тРНК). Все эти типы РНК синтезируются на матрице ДНК за счет копирования последовательности ДНК в последовательность РНК, синтезируемой в процессе транскрипции, и принимают участие в биосинтезе белков (процессе трансляции). Помимо кодирующих последовательностей, ДНК клеток содержит последовательности, выполняющие регуляторные и структурные функции.

Молекула ДНК является идеальным примером создания различных структур нанометровых размеров. Создавая цепи с различными комбинациями комплементарных оснований, образующие цепи двойных спиралей, цепочки ДНК можно запрограммировать так, чтобы они самособирались в сложные структуры, которые могут быть использованы в электронных устройствах молекулярных размеров или для создания материалов с заданными молекулярными конфигурациями. При функционировании сконструированных на основе ДНК машин нанометровых размеров части их структуры изменяются при переходе от одной структуры ДНК к другой. Движениями структур можно управлять различными способами: химическим путем или при помощи специальных цепей ДНК [188].

ДНК и РНК, упакованные в белковую оболочку, являются основой структуры вируса, в которую входят еще некоторые специфические белки. Поначалу вирусы считали ядовитыми веществами, затем — одной из форм жизни, представляющую собой мельчайшие живые организмы, несущие генетическую информацию, еще позднее — биохимическими соединениями. Сегодня предполагают, что они существуют между живым и неживым мирами и являются основными участниками эволюции. Рассматривать вирусы как безжизненные химические объекты начали после 1935 г., когда Уэнделл Стэнли впервые закристаллизовал вирус табачной мозаики. Оказалось, что кристаллы состоят из сложных биохимических компонентов и не обладают необходимым для биологических систем свойством — метаболической активностью. В 1946 г. ученый получил за эту работу Нобелевскую премию по химии (не по физиологии или медицине). Когда вирус проникает в клетку, он сбрасывает белковую оболочку и подчиняет себе весь клеточный аппарат, заставляя его синтезировать вирусные ДНК или РНК и вирусные белки в соответствии с инструкциями, записанными в его геноме. Далее происходит самосборка вируса из этих компонентов и появляется новая вирусная частица, готовая инфицировать другие клетки. Такая схема заставила многих ученых по-новому взглянуть на вирусы. Их стали рассматривать как объекты, находящиеся на границе между живым и неживым мирами. На рис. 3.31 приведено изображение вируса иммунодефицита человека.

Деятельность вирусов по самовоспроизведению протекает в соответствии с принципами самоорганизации, но часть исследователей полагает, что жизнь

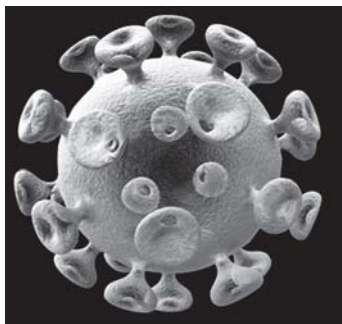
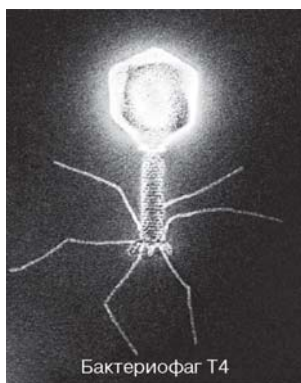


Рис. 3.31. Внеклеточная частица вируса иммунодефицита человека

любого существа всегда должна быть ограничена во времени: оно рождается и умирает (непонятно, правда, как быть с абсолютным живым организмом — пресноводной гидрой, которая делится, но не умирает). Кроме того, у живых организмов есть определенная степень автономии в биохимическом смысле, в них протекают метаболические процессы, обеспечивающие их веществами и энергией, которые и поддерживают их существование. С этой точки зрения вирусы — это паразиты, целиком зависящие от клетки-хозяина. Они используют ее энергию для синтеза нуклеиновых кислот и белков, чтобы размножиться и распространиться в среде. Поэтому вирус можно трактовать как неживой объект, паразитирующий на живых системах с автономным метаболизмом. Бактерия же является живым организмом, так как может вырабатывать энергию и синтезировать вещества, хотя и состоит всего из одной клетки [189].

Но пока идут споры о том, относить ли вирус к миру живого или нет, специалисты в области нанозлектроники пытаются использовать вирусы для практических целей. В Массачусетском технологическом институте научились выращивать вирусы, которые покрывают себя определенными веществами и затем самоорганизуются в жидкие кристаллы и нанометровые проводники. Вирусы, называемые бактериофагами (M13, T4), паразитируют на бактериях и безвредны для человека. Их нитевидные тела состоят из единственной цепочки ДНК, окруженной 2700 молекулами одного белка по бокам и несколькими молекулами других белков на концах. Фаг можно конструировать из различных видов белков и получать миллиарды сочетаний, каждое из которых будет обладать своим химическим сродством. Такой вирус может прилипать боками к одному веществу, а концами — ко второму и третьему. На рис. 3.32 показан вирус бактериофаг T4. Полученный в МТИ трехмерный жидкий кристалл (рис. 3.33) состоит из множества экземпляров фага M13 и неорганических нанокристаллов, самоорганизовавшихся в упорядоченную структуру. Подобные жидкокристаллические структуры можно использовать для производства гибких дисплеев [190].

Природные и рукотворные нанотехнологии самоорганизации, осуществляемые на атомно-молекулярном уровне, являются комплементарными, дополняющими друг друга: улучшение экологии водной и воздушной среды с использованием глобулярного шунгитового углерода, обладающего феноменальной бактерицидной и антивирусной активностью, мицеральных коллоидных растворов, содержащих наночастицы серебра. Физика взаимодействий наночастица–бактерия, наночастица–вирус, наночастица–клетка позволяет сделать предположение, что бактерицидная и антивирусная активность свойственна наночастице любого вещества. В отличие от антибиотиков действие наночастиц избирательно: уничтожая бактерии и вирусы, они не убивают

**Рис. 3.32.** Бактериофаг Т4 [189]**Рис. 3.33.** Трехмерный жидкий кристалл на основе вирусов [190]

клетку живого организма. Цепи ДНК — это метастабильные, но устойчивые в нашем классическом микромире наноразмерные фазы, принцип самоорганизации которых пока не понят. Это завершающие нанообъекты в цепочке природной самоорганизации когерентных наносостояний: кластер (наночастица) — ансамбль наночастиц (нанофаза) — упорядоченные в жидкой пространственно-временной гетеросреде сложные трехмерные структуры. Идеи создания наноустройств и наномашин на основе ДНК обусловлены простотой ее синтеза и программируемостью взаимодействия спиралей. Молекула ДНК обеспечивает копирование всего генетического материала клетки (репликация). Проявляющийся в процессе синтеза природных биологических молекул матричный эффект, или темплатный синтез, с развитием супрамолекулярной химии стал привлекать все больший интерес во многом за счет возможности получения катенанов — молекул, состоящих из продетых друг в друга циклов и построенных по принципу чисто механического соединения колец, называемых структурами «без связи». Получение катенанов стало возможным на основе процессов самоорганизации, протекающих на матрице, роль которой играет, например, ион меди, удаляемый затем из системы.

Многообразие и склонность «липких» концов ДНК соединяться согласованной последовательностью позволяют конструировать жесткие молекулы, состоящие из множества цепей. Используя переходы от одной структуры ДНК к другой, можно конструировать и движущиеся наномеханизмы [37].

Одним из основных компонентов живого вещества являются белки и белковые структуры, как оказалось, тоже способные к самоорганизации. Белки (протеины, полипептиды) это высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединенных в цепочку пептидной связью аминокислот. В живых организмах аминокислотный состав белков определяется генетическим кодом, при синтезе в большинстве случаев используется 20 стандартных аминокислот. Множество их комбинаций дают большое разнообразие свойств молекул белков. Кроме того, аминокислоты в составе белка часто подвергаются модификациям, которые могут возникать и до того, как белок начинает выпол-



Рис. 3.34. Кристаллы белков, выращенные на станции «Мир» [191]

нять свою функцию, и во время его «работы» в клетке. Часто в живых организмах несколько молекул белков образуют сложные комплексы, например фотосинтетический комплекс. Функции белков в клетках живых организмов более разнообразны, чем функции других биополимеров (полисахаридов и ДНК). Так, белки-ферменты катализируют протекание биохимических реакций и играют важную роль в обмене веществ. Некоторые белки выполняют структурную или механическую функцию, образуя цитоскелет, поддерживающий форму клеток. Также белки играют важную роль в сигнальных системах клеток, при иммунном ответе и в клеточном цикле.

Белки — важный компонент питания животных и человека, и поскольку их организмы синтезируют не все необходимые аминокислоты, часть из них должна поступать с белковой пищей. В процессе пищеварения ферменты разрушают поступившие с пищей белки до аминокислот, которые используются при биосинтезе белков организма или подвергаются дальнейшему распаду для получения энергии.

Высокоочищенные белки при низкой температуре образуют кристаллы, которые применяют для получения модели данного белка. На космической станции «Мир» проводились успешные эксперименты по получению кристаллов различных белков, показанных на рис. 3.34 [191]. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при дегидратации (высыхании) открытой, далекой от термодинамического равновесия системы белок–вода в 100% случаев происходит абиогенная самоорганизация белка с усложнением структуры, появлением трехмерной супрамолекулярной архитектуры с синхронной репликацией спиральных вихрей и образованием доменов (клеток) с ядрами с основной зеркальной спиральной симметрией правого и левого вращения, характерной для белка в живом организме. В многокомпонентном растворе, например сыворотке крови, при испарении растворителя возникает морфологическая структура белка, которая полностью соответствует морфологии его однокомпонентной системы. Таким образом, наблюдается конкурентная активность белка при его фазовом переходе в процессе самоорганизации.

Эти данные в свете новой эволюционной химической теории, основанной на концепции А. П. Руденко (см. ниже), позволяют выдвинуть гипотезу о появлении эволюционирующих свойств у белка в далеких от термодинамического равновесия условиях, поскольку источником энергии катализа и автокатализа может быть энергетически активная самоорганизующаяся система белка в процессе его фазового перехода при дегидратации однокомпонентной системы белок–вода.

Общим направлением работ в русле концепции конвергенции неживой материи и живой в лабораториях по абиогенному синтезу сложных органи-

ческих соединений в первую очередь является синтез аминокислот и других органических соединений из простых исходных веществ: воды, аммиака, метана, оксидов и диоксидов углерода, азота, водорода, кислорода при различных воздействиях (нагревание, воздействие электроразрядов и ударных волн и др.). Возможность естественного возникновения отдельных аминокислот в условиях первичной Земли теперь не вызывает сомнений. Но в понимании эволюционного процесса существует пробел, поскольку до сих пор не было данных о способности молекул белка, составленных из аминокислот, к самовоспроизведению.

Согласно концепции А. П. Руденко [192], жизнь начинается с момента, когда появляется каталитическая система, которая обретает возможность делиться в пространстве, а белок является единственным катализатором в живом организме. Именно такая система выступает основным претендентом на роль промежуточной модели между живым и неживым. Чтобы научиться управлять химическими процессами, химия сегодня поднялась до уровня междисциплинарных интересов химии, физики и биологии, так как ее базисом являются процессы биокатализа. Роль каталитических явлений усиливается по мере усложнения состава и структуры этих систем. Именно поэтому некоторые ученые стали связывать химическую эволюцию с самоорганизацией каталитических систем. Саморазвитие, самоорганизация и самоусложнение таких систем происходят за счет постоянного притока «трансформированной» энергии самоорганизации. Основным источником энергии является базисная каталитическая реакция, и потому максимальное эволюционное преимущество получают каталитические системы. Таким образом, в химии отводится существенное место проблеме самоорганизации.

Можно сказать, что в настоящее время происходит своеобразная химизация биологии. Химический реактор предстает как некое подобие живой системы, для которой характерны саморазвитие и определенные черты поведения. Под эволюционными проблемами пытаются понимать проблемы самопроизвольной самоорганизации новых химических соединений без участия человека. Эти соединения являются более сложными и более высокоорганизованными продуктами по сравнению с исходными веществами. Химию начинают связывать с синергетикой и считать одной из ветвей науки о самоорганизации и саморазвитии химических систем [193].

Установлено [194], что, изменив условия синтеза вещества и варьируя термодинамические и кинетические параметры, удастся создать неравновесные условия при высыхании открытой системы белок–вода, т. е. добиться возможности управления свойствами материала, изменяя их в направлении самоорганизации, с усложнением его структуры, с появлением ван-дер-ваальсовых связей, с образованием его трехмерной супрамолекулярной архитектуры в процессе самоорганизации (от нано- до макроуровня). Эти факты наглядно подтверждают представления Пригожина [139] об особом типе поведения вещества, который устанавливается в сильно неравновесных условиях. При таком подходе жизнь перестает противоречить обычным законам химии

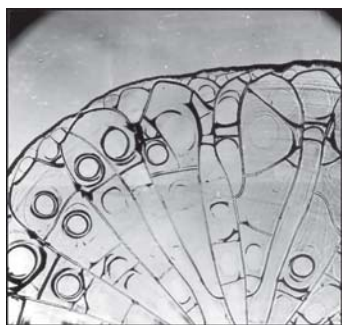


Рис. 3.35. Неравновесная пленка белка «протос». Оптический микроскоп. Увеличение $\times 200$

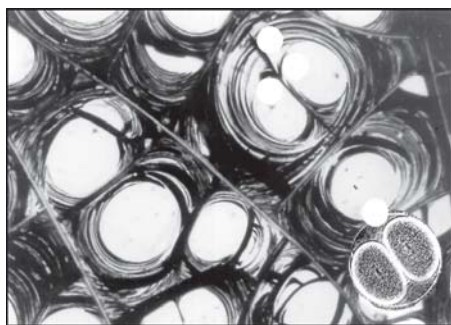


Рис. 3.36. Копирование спиральных вихрей белка. Оптический микроскоп. Увеличение $\times 185$

и физики. Можно добавить, что она становится моделируемой, так как генерация самоорганизации методами супрамолекулярной нанохимии позволяет создавать химические системы высокой сложности, взаимодействующие через межмолекулярные силы.

При конденсации и отвердевании сыворотки крови в ее высыхающей пленке всегда возникает только одна морфологическая картина, свойственная белку «протос» (рис. 3.35). Морфология любых других ингредиентов, присутствующих в данной многокомпонентной системе, не выявляется. Можно считать, что причиной такой активности белка при его фазовом переходе является наличие «активной среды» в неравновесных условиях с неизменным появлением спиральных высокочастотных автоволновых процессов, которые, как известно, подавляют все низкочастотные колебания, делая эти среды конкурентно активными.

Одним из важных аргументов в пользу гипотезы о том, что самоорганизация белка определяет его каталитические и автокаталитические свойства, является наличие в неравновесных условиях опыта *in vitro* основного вида симметрии (спиральной, зеркальной, правого и левого вращения), присущей всей живой природе, белку в живом организме *in vivo*, а также процессу абиогенной самоорганизации белка *in vitro*. На рис. 3.36 представлено синхронное копирование спиральных вихрей белка при высыхании открытой системы белок–вода, деление ядра первичной спирали с образованием зеркальной симметрии правого и левого вращения. Такой вид симметрии не встречается в кристаллической равновесной форме белка. В этом состоянии проявляется поведенческая активность белка: он становится источником энергии, способным к работе. Эти процессы сопряжены с информационным принципом самосборки наночастиц белка по типу «ключ в замке» (рис. 3.37) в твердой его фазе.

Такая система может существовать самостоятельно, и в то же время она обладает эволюционными возможностями. Простота условий отличает неравновесные пленки белка «протос» от пленок небелковой природы, которым для появления процесса самоорганизации с хаотической неравновесной дина-

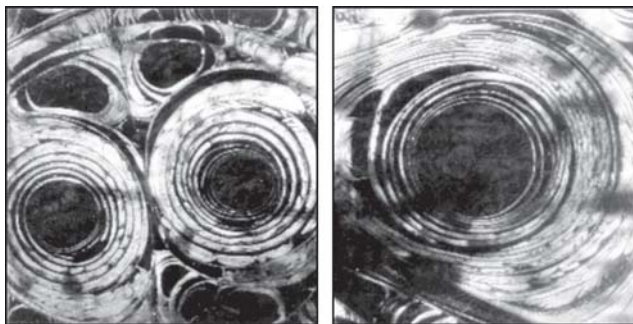


Рис. 3.37. Усложненная супрамолекулярная структура белка с самокомплементарной организацией «ключ в замке»

микой требуются более специфические условия: высокие или низкие температуры, давление и т. д. Термодинамические и кинетические характеристики белка, необходимые для возникновения его самоорганизации, одинаковы независимо от его химических ковалентных связей. Эти свойства присущи всему классу белковых полимеров, возникающих в ходе предбиологической эволюции в процессе конкурентного отбора [194].

Экспериментальная технология высушивания (дегидратации и осаждения) белка из открытой, далекой от термодинамического равновесия системы белок–вода при комнатной температуре и атмосферном давлении позволила получить наноструктуры белка в 100% проведенных опытах от нано- до макроуровня. Об этом с достоверностью свидетельствовали данные рентгеноструктурного и электронно-микроскопического исследования, где порядок начинался с 1 нм и достигал макромасштаба. Примененный метод позволил получить наноструктуры белка с их усложнением и упорядочением в процессе самоорганизации в неравновесных условиях с наноуровня, поэтому можно отнести эту технологию к нанотехнологии.

Хорошо известно, что сам по себе наномасштаб уже имеет принципиальные отличия. Так, к примеру, кристаллическая решетка одинакова на любом масштабе, она не зависит от размера. Если из массивного образца, у которого постоянная решетки неизменна, за исключением дефектов, вырезать наночастицу, то у нее постоянная решетки может измениться. В то же время наноструктуры зависят от масштаба. Или, например, порядок в живой природе начинается с наноуровня и идет до макроуровня. Только с наномасштаба происходит функционирование живого (деление, размножение и все другие процессы самоорганизации), поэтому технологию живой природы можно смело причислить к нанотехнологии. Но в живом организме принцип нанотехнологии, несомненно, основан на самоорганизации в неравновесных условиях. Возможно, и в нанотехнологиях неорганического мира имеется что-то подобное или близкое, однако эта гипотеза требует осмысления и тщательной экспериментальной проверки.

Нельзя исключать предположение о том, что при переходе человечества от более простых технологий к классу новейших нанотехнологий следует

учитывать уже известные особенности наномасштаба, его специфику, которая ярче всего проявляется в нанотехнологии живого, а именно в его самоорганизации с наноуровня. Весьма важен вывод о том, что белок, в отличие от других ингредиентов живого (ДНК, РНК), способен в неравновесных условиях не только к биогенной, но и к абиогенной самоорганизации. Его самоорганизация из полипептидов *in vitro* сопровождается появлением конкурентно активных свойств, устойчивого усложнения, пространственно-временного упорядочения с образованием доменов (клеток) с ядрами, синхронной репликацией химической структуры.

Феномен самоорганизации одинаково присущ неживому и живому мирам, но роль его возрастает по мере усложнения систем: вещество → химические процессы → живой мир. Именно поэтому первые научные факты самоорганизации были установлены для химических процессов (известная реакция Белоусова–Жаботинского). Накопленный к настоящему времени объем знаний о системной организации живого позволяет вплотную подойти к определению информационно-полевой самоорганизации биосистем — наиболее существенного аспекта в познании принципов физики живого [195].

Что касается интегративных (системных) характеристик организма, то, прежде всего, это открытая биосистема (каждый организм есть всего лишь составляющая биосферы), осуществляющая вещественное взаимодействие (метаболизм) и информационный обмен с окружающей средой. Биосистема обладает свойством самоорганизации, т. е. способностью к стабилизации своих базовых параметров посредством упорядочения различных отношений внутри себя с целью противостоять увеличению энтропии окружающей среды. Другими словами, самоорганизация адекватна приспособлению биосистемы к среде жизнедеятельности. Важной интегративной характеристикой является самосогласованность биосистемы, т. е. ее целостная организация, подчиняющаяся закономерностям внутреннего развития биосистемы. Процесс жизнедеятельности любой биосистемы определяется совокупной работой его органов и систем. В организме каждый орган, каждая система выполняет свои функции по обеспечению жизнедеятельности. Однако между ними задействована сложная система положительных и отрицательных обратных связей по биофизическим и биохимическим каналам, что свидетельствует о выраженной нелинейности. В попытках решить вопросы относительно роли информации в процессах нелинейности, синергетики и цикличности самоорганизации в живом мире, целесообразно опираться на синергетический метод анализа сложных систем И. Пригожина и Г. Хакена, для биосистем — на теорию биологических систем Л. фон Берталланфи. Последний определяет биосистему как открытую, неравновесную и динамически устойчивую. Таким образом, биосистемы и их пространственно-временную организацию необходимо рассматривать триедино: энергия–структура–информация [195].

3.6. Самоорганизация как целенаправленный детерминированный выбор направления эволюционного процесса

Самоорганизация наноразмерных объектов — один из основных методов получения наноструктурированных материалов. Манипулировать наночастицами намного проще, чем атомами, да и весят они больше, тем не менее последовательно собирать макроскопический объект из таких блоков все равно чрезвычайно утомительно, долго и бессмысленно. Здесь, как и в случае с атомами, лучше положиться на стихийное стремление наночастиц к взаимодействию и самоорганизации, умело направляя процесс в нужную для нас сторону изменением условий и различными внешними воздействиями. При этом возникает одно затруднение, вызывающее головную боль у всех исследователей, работающих с наночастицами. Проблема заключается не в том, чтобы «заставить» наночастицы взаимодействовать друг с другом, а наоборот, в предотвращении такого взаимодействия до поры до времени. Уже на стадии синтеза наночастицы зачастую слипаются между собой так, что разделить их не удастся или удастся с большим трудом. Эти ассоциаты могут иметь причудливые очертания и, что самое поразительное, одинаковую форму и размеры [196].

Главная наша задача состоит в том, чтобы с химической точки зрения попытаться дать определение понятия «самоорганизация». Именно с химической точки зрения, т. е. исходя из основного критерия химии, основными категориями мышления которой являются химические реакции и химическое взаимодействие.

В последнее время в научной литературе получил широкое распространение системный метод изучения. Кибернетика и синергетика изучают важнейшие аспекты устойчивости систем, самоорганизации и возникновения новых системных качеств. Кибернетика рассматривает механизмы корректировки всякого нарушения в самоорганизующейся системе с помощью управляющего устройства, основной функцией которого является поддержание системы в стабильном, максимально далеком от точки бифуркации состоянии. В отличие от кибернетики в синергетике исследуются механизмы возникновения новых состояний, структур и форм, а не сохранение и поддержание старых. По мнению И. Р. Пригожина, применительно к диссипативным системам речь идет о когерентной (согласованной) самоорганизации [139, 197]. Альтернативной является точка зрения А. П. Руденко [198], основанная на континуальной (информационной) самоорганизации. Результат самоорганизации в этом случае — возникновение более сложных в информационном смысле объектов, чем объекты, из которых они возникают. По мнению академика Н. Н. Моисеева, особую роль в процессе самоорганизации играет принцип минимума диссипации энергии: если допустимо не единственное состояние системы, а целая совокупность состояний, то реализуется состояние, которому отвечает минимальное рассеяние энергии или минимальный рост энтропии, поскольку минимум энтропии соответствует максимуму структурной организации [199].

Если будет определен химический смысл «самоорганизации», то можно будет понять логику синтеза нанокompозитов и наноматериалов. Необходимо рассмотреть химизм процессов в ряду структура наночастицы — описание строения ансамбля наночастиц — создание композита — состав нанокompозита — размер наночастиц нанокompозита — свойства нанокompозита или наноматериала, т. е. ограничиться только химической стороной самоорганизации, не затрагивая такие понятия, как самоорганизующаяся система (открытая или закрытая) или самоорганизующийся кластер, ассоциат или ионогенная группа.

Структура, на наш взгляд, характеризует ближний порядок, т. е. взаимное расположение атомов и молекул в некоей элементарной ячейке (относится к наночастицам). Строение характеризует дальний порядок, т. е. характер связывания и взаимное расположение элементарных структур (относится к ансамблям наночастиц). Создание подразумевает выстраивание из элементарных блоков упорядоченного в пространстве (не только ближнем, но и дальнем) ансамбля наночастиц нанокompозита или наноматериала. Свойства нанокompозита должны определяться размерами и свойствами наночастиц или их ансамблей, а также строением нанокompозита или наноматериала [200].

Для достижения поставленной цели необходимо сделать ряд последовательных шагов:

- рассмотреть природу химической связи в соединениях элементов, например IV группы Периодической системы;
- рассмотреть элементарные химические реакции некоторых неорганических, органических и кремнийорганических веществ;
- на этом основании дать понятие процесса самоорганизации;
- рассмотреть движущие силы процесса самоорганизации и оценить роль химического взаимодействия, поверхностной энергии и информационной составляющей;
- предложить метод описания ансамблей наночастиц на основе представлений о фрактальной структуре;
- рассмотреть методы моделирования строения нанокompозитов;
- сделать прогнозы относительно свойств нанокompозитов.

3.6.1. Особенности химической связи в неорганических, органических и элементоорганических соединениях

Первая загадка, которая возникает при рассмотрении наносостояния и наночастиц, заключается в чудовищном многообразии форм наночастиц углерода в биологии, значительно большем, чем у остальных элементов.

Действительно, преобладание органических соединений над неорганическими огромно. Кроме того, углерод может существовать в четырех аллотропических модификациях — алмаз, графит, сажа и лонсдейлит (принадлежность двух других — карбина и графена — к аллотропическим модификациям еще дискутируется). У элементарного углерода обнаружены фуллерены C_{60} , C_{70} , астралены, икосаэдрический алмаз и другие формы. Ничего подобного у остальных элементов IV группы Периодической системы элементов, да и

у других, не обнаружено. Нет их ни у кремния, ни у германия или олова, но в то же время известны металлические кластеры, например Pd_{531} .

Практически неограниченное многообразие органических соединений обычно связывают со способностью химического элемента углерода образовывать гомоцепные молекулы. Следствием этого становятся явления гомологии и изомерии. Кроме того, атомы углерода могут существовать в состояниях sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации и, соответственно, образовывать простые, двойные и тройные связи, отличающиеся по длине, энергии и реакционной способности, а также соединения циклического строения с сопряженными кратными связями.

Кратко остановимся на основных положениях теории связи в органических соединениях. Если между атомами углерода в цепях перекрывание электронных плотностей (химическая связь) происходит по линии центров атомов углерода, то такую связь называют σ -связью. В алкеновых углеводородах связи C–H и C–C являются σ -связями, т. е. связями образованными sp -гибридными электронами. У каждого из атомов углерода остается еще по одному негибридному электрону, поэтому перекрывание электронных плотностей происходит не в плоскости атомов –C–C–, а в плоскости, перпендикулярной плоскости центров атомов и не по центру распределения электронной плотности. Такую связь называют π -связью, она имеет меньшую прочность, чем σ -связь, электронная плотность в этом случае более подвижна. Подвижность электронов наиболее ярко проявляется в бензольном кольце. В молекуле бензола π -связи между атомами углерода в цикле настолько подвижны, что образуют два непрерывных делокализованных облака ниже и выше плоскости бензольного кольца, и это обстоятельство сказывается на реакционной способности аренов. Вследствие электронной делокализации бензольное ядро обладает высокой прочностью, чем и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения с сохранением углеродного каркаса.

В ацетиленовых углеводородах реализуется переход на sp -гибридную орбиту только двух электронов, которые образуют σ -связи. Еще два негибридных электрона образуют две π -связи в плоскостях, перпендикулярных плоскости углеродных атомов.

Молекула фуллерена C_{60} имеет сферическую структуру, состоящую из системы связанных 20 гексагонов и 12 пентагонов (рис. 3.38). Система состоит из цепи сопряженных C–C- и C=C-связей. Степень альтернирования (различие по длине) связей в C_{60} меньше, чем в линейных полимерах, и скорее близка к системе альтернирования в ароматических полициклических углеводородах. Фуллерены зачастую сравнивают с ароматическими углеводородами, что не совсем верно, так как наиболее типичные для бензола реакции замещения невозможны для фуллеренов, поскольку у них нет концевых C–H-связей. Сравнение химического поведения фуллерена с другими молекулами показывает, что C_{60} обычно ведет себя как полиолефин, для которого делокализация



Рис. 3.38. Фуллерен C_{60}

электронов не имеет такого же значения, как для бензола [201]. Принимая от 1 до 6 электронов, фуллерен C_{60} превращается в анион, причем в качестве доноров электронов могут выступать постоянный электрический ток, щелочные или щелочноземельные металлы или органические молекулы-доноры. Высокое сродство молекул C_{60} и C_{70} к электрону проявляется в склонности к образованию комплексов с переходными металлами. По данным изучения кристаллической структуры получающихся соединений, процесс комплексообразования переходных металлов с фуллереновым ядром по сути такой же, как и хорошо известная реакция комплексообразования с алкенами.

Наличие в молекулах органических соединений лабильных π -связей обуславливает выраженную тенденцию таких молекул к реакциям присоединения. Можно предположить, что образование наночастиц углерода (будь то фуллерены, астралены или другие структурные формы) происходит именно благодаря наличию лабильных связей у их предшественников. Возможно, в нанофазных образованиях углерода реализуется подобие металлической связи, когда электроны обобщены в некий «электронный газ», который и «цементирует» структурное состояние.

В связи с этими представлениями можно высказать предположение, что образование обособленно структурированных наночастиц наиболее вероятно у металлов или у сложных органических ассоциатов с большим числом π -связей (в циклах, спиралях, кольцах и островах).

Кремний также содержит четыре валентных электрона, но, в отличие от углерода, у него имеется вакантная $3d$ -орбиталь, которая может оказывать влияние на характер химических связей в его соединениях. Кремний не образует устойчивые цепи атомов: силаны значительно отличаются от углеводов неустойчивостью полисилановых цепей $-\text{Si}(\text{H}_2)-\text{Si}(\text{H}_2)-$. Наивысшим известным членом гомологического ряда является гексасилан Si_6H_{14} , медленно разлагающийся уже при комнатной температуре. Органозамещенные полисиланы тоже проявляют низкую химическую и термическую устойчивость [202]. Германий образует цепи из двух, четырех и шести атомов, олово — из двух, трех, четырех и пяти атомов, свинец образует лишь димер. Другие переходные элементы IV группы гомологических последовательностей не образуют.

Академик К. А. Андрианов отмечал, что в элементорганической химии стабильные соединения с кратными связями вообще не получены. Такие связи могут участвовать в образовании макромолекул только в том случае, если они входят в состав структурных групп, обрамляющих элементорганическую цепь [203]. В кремнийорганических соединениях существенную роль играет ковалентная связь $d_\pi-p_\pi$ (когда атомы кремния являются акцепторами электронов из-за наличия свободных орбиталей), возникающая между атомами кремния и кислорода (или галогена, серы, азота и углерода ароматического ядра).

Возможности построения гетероцепных элементорганических высокомолекулярных соединений для элементов IV группы весьма широки и разнообразны. Характер связей в гетероцепях может быть специфичен для каждой цепи, образованной из отдельно взятого элемента IV группы, с одной стороны, и более электроотрицательных элементов (O, N, S и т. п.) — с другой. Эти гетероцепи могут содержать также и электроположительные элементы, например B, P, Ti [204].

Синтезированы полиэлементоорганосилоксаны, цепи которых построены из атомов Si, O и элемента Э (Э — Al, B, Ti, Sn, Ge, Pb, P, Sb, As, Ni, Co). Известно, что многие из элементов IV группы (Si, Ti, Ge, Sn, Pb), а также B, Al — из III группы, P — из V группы способны в сочетании с кислородом и азотом образовывать неорганические цепи полимерных молекул, обрамленные органическими и органосилоксановыми группами.

В неорганических соединениях элементов IV группы (SiO₂, SiC, Si₃N₄ и др.) кратные связи не оказывают существенного влияния на процессы ассоциации. Для силикатов более характерен случай, когда кремний образует гомеоплярные связи Si—O—Si. Это приводит к образованию силикатов цепочечного, каркасного или островкового строения с разной степенью ближнего и дальнего порядка. Связь Si—O носит резонансный характер, в этих связях ионная составляющая значительно меньше ковалентной. Кроме того, связи Si—O— имеют частично двоевязный характер (~30%) из-за наличия дополнительной донорно-акцепторной $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи за счет перекрывания вакантными 3d-орбиталями кремния 2p-орбиталей кислорода, имеющего здесь неподеленные пары электронов. «Средняя» длина связи между кремнием и кислородом, обусловленная частичной двоевязностью, составляет 1,63 Å [205].

Известно, что связь A—B тем более ионна, чем больше разность электроотрицательностей составляющих ее элементов:

Элемент	O	Si	Al	B	Ga	Fe	Ti
Электроотрицательность	3,5	1,8	1,5	2,0	1,6	1,8	1,5

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr
Электроотрицательность	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	1,0	1,0

Элемент	C	S	P	F	Cl	Br	I
Электроотрицательность	2,5	2,5	2,1	4,0	3,0	2,8	2,5

Алюминий более электроположительный элемент, чем кремний, поэтому связь Al—O более ионна, чем связь Si—O. В соседней связи по эффекту сопряжения увеличивается доля ковалентности, и она становится более короткой. Наоборот, связь B—O более ковалентна, чем связь Si—O, в которой доля ионности выше. Таким образом, введение в кремнекислородную сетку любых других элементов приводит к перераспределению как типа связи, так и ее параметров в пространстве (длины связи), и к нарушению симметрии в строении этих ассоциатов.

На основании приведенных выше рассуждений можно сделать два обобщения.

1. Наличие лабильной π -связи (тем более в замкнутых или нелинейных цепях) приводит к образованию наночастиц определенного структурного состава (C₆₀, астролены, икосаэдрический алмаз и т. п.). Этим же и высокой удельной поверхностью можно объяснить высокую реакционную способность наночастиц подобного типа. (Под удельной поверхностью мы понимаем соотношение поверхность/объем, характеризующее степень наноразмерности наночастицы.) Наличия самостоятельных изолированных наночастиц такого

типа можно ожидать в металлических кластерах или в сложных органических молекулярных образованиях. Образование органо-неорганических гибридов типа «наноуглерод — органическая молекула» или «металлический нанокластер — органическая молекула» возможно благодаря наличию большого числа обобществленных π -электронов.

2. Образование изолированных структурированных наночастиц определенного состава в силикатных системах невозможно из-за отсутствия лабильных $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связей («электронного газа»). Наночастицы и органо-неорганические гибридные композиции могут образовываться только путем присоединения к оборванным связям между кремнием и кислородом. Включение органических молекул в поры кремнекислородного каркаса приводит к образованию не органо-неорганического гибрида, а органо-неорганического композита, в котором органическая и неорганическая части связаны только ван-дер-ваальсовыми силами.

3.6.2. Химические реакции и процессы самоорганизации

Согласно воззрениям И. Р. Пригожина, физика движется от познания детерминистических и обратимых процессов к изучению стохастических и необратимых. Это должно оказывать влияние на химию, поскольку химические процессы часто соответствуют необратимым процессам, если они ведут к росту числа продуктов, хотя реакции типа $A + B \leftrightarrow AB$ тоже имеют место. Основным инструментом теоретиков в химической кинетике являются дифференциальные уравнения, которым удовлетворяют концентрации веществ, участвующих в реакции. Зная эти концентрации в некоторый начальный момент времени (а также соответствующие граничные условия, если речь идет о явлениях, зависящих от пространственных переменных, например о диффузии), можно вычислить их в последующие моменты времени. Такой детерминистический взгляд на химию перестает соответствовать действительности, стоит лишь перейти к сильно неравновесным процессам [138].

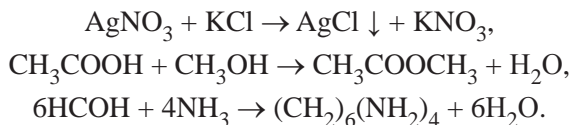
Когда система, эволюционируя, достигает точки бифуркации, детерминистическое описание становится непригодным. Флуктуация вынуждает систему выбрать ветвь дальнейшей эволюции системы, а переход через бифуркацию — такой же случайный процесс, как бросание монеты. Достигнув хаоса, мы не можем более проследживать отдельную траекторию химической системы и предсказывать детали временного развития. В этом случае возможно только статистическое описание. Существование неустойчивости можно рассматривать как результат флуктуации, которая сначала была локализована в малой части системы, а затем распространилась и привела к новому макроскопическому состоянию. Можно показать, что это не так, и сам Пригожин утверждает: «При подходе вплотную к точкам бифуркации флуктуации становятся аномально сильными и закон больших чисел нарушается. В случае нелинейных химических реакций появляются дальнедействующие корреляции. Частицы, находящиеся на макроскопических расстояниях друг от друга, перестают быть независимыми. Такой тип поведения представляет особый интерес, поскольку позволяет подвести «молекулярную основу» под проблему связи между части-

цами. Дальнействующие корреляции организуют систему еще до того, как происходит макроскопическая бифуркация. В равновесном состоянии молекулы ведут себя независимо: каждая из них игнорирует остальные. Такие независимые частицы можно было бы назвать гипнонами («сомнамбулами»). Каждая из них может быть сколь угодно сложной, но при этом «не замечать» присутствия остальных молекул. Переход в неравновесное состояние пробуждает гипноны и устанавливает когерентность, совершенно чуждую их поведению в равновесных условиях. Аналогичную картину рисует и микроскопическая теория неравновесных процессов. Активность материи связана с неравновесными условиями, порождаемыми самой материей [138].

Понятие эволюции любой системы тесно и непосредственно связано с понятием самоорганизации. Крайне интересно понять, каким образом косная материя способна к созданию все более и более сложных структур. Этот вопрос является доминирующим как для представителей чисто фундаментальной науки, так и для практиков, причем в гораздо большей степени. Число научных публикаций по самоорганизации ежегодно прирастает на несколько тысяч, но вот главному вопросу — что является механизмом самоорганизации — посвящены единицы.

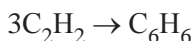
Рассматривая процессы самоорганизации, необходимо учитывать, что представляют собой объекты: индивидуальные ли наночастицы (нульмерные наноматериалы или квантовые точки), сверхтонкие пленки какого-либо вещества (одномерные наноматериалы), органо-неорганические гибриды (двухмерные наноматериалы), или сочетание наночастиц с объемным (пористым) материалом (трехмерные наноматериалы). Если просто подойти к веществу или композиту с точки зрения размерного фактора, то получится, что их свойства давным-давно нам известны. Например, раствор карбоната натрия представляет собой сочетание гидратированных ионов и имеет $\text{pH} > 7$, потому что один из гидратированных ионов гидролизован молекулами воды. С точки зрения формальной наношкалы, перед нами типичный нанокompозит.

Если подойти к химической реакции как к процессу самоорганизации, то тоже пока ничего нового придумано быть не может. Рассмотрим реакции



В первой по желанию наблюдателя можно найти и изолированные наночастицы хлористого серебра, и наночастицы хлористого серебра в растворе нитрата калия, причем надо учесть, что произведение растворимости AgCl равно 10^{-10} моль/л. Вторая реакция представляет собой синтез метилуксусного эфира и может быть истолкована как реакция синтеза наночастиц сложного эфира и воды. Третья (реакция получения гексаметилентетрамина (уротропина) из формальдегида и аммиака) может быть интерпретирована как реакция получения органо-неорганического гибрида.

Другой пример. В ходе превращения



три молекулы ацетилен над катализатором активированным углем при 600 °С «самоорганизуются», а точнее циклически тримеризуются в бензол по хорошо известной реакции Зелинского. Подобные реакции полимеризации приводят к образованию высокомолекулярных соединений. В зависимости от способа полимеризации получающийся гомополимер может быть аморфным (его получают в присутствии органических пероксидов, например пероксида дикумила или третбутилпербензоата, по механизму радикальной полимеризации) или кристаллизующимся стереорегулярным (синдиотактическим) в случае проведения катионной полимеризации при каталитическом действии HBF_4 . Полимер называют синдиотактическим, если на отрезке цепи, включающем четыре звена, соединенных по типу «голова к хвосту», заместители Ph (фенильные радикалы) в основной цепи макромолекул $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ расположены упорядоченно и находятся по разные стороны от плоскости главной цепи. Например, катионная полимеризация стирола протекает по следующей схеме:

- 1) инициирование цепи $\text{CH}_2=\text{CHPh} + \text{HBF}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^+\text{HPhBF}_4^-$;
- 2) рост цепи $\text{CH}_3\text{C}^+\text{HPh} + \text{CH}_2=\text{CHPh} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHPhCH}_2\text{C}^+\text{HPh}$;
- 3) обрыв цепи $\text{R}-\text{CH}_2\text{C}^+\text{HPh} + \text{BF}_4^- \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CHPh} + \text{HBF}_4$.

Является ли эта реакция прототипом процесса самоорганизации? По-видимому, все-таки не о такой нанотехнологии идет речь.

Рассмотрим еще более сложную реакцию — процесс хлорирования полиорганосилоксанов в присутствии олигоазинов с системой сопряженных кратных связей $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$. В этом случае могут реализоваться несколько сопряженных, параллельных или последовательных реакций. В темноте при температуре 20 °С взаимодействие молекулярного хлора с полидиметилфенилсилоксаном (ПДМФС) и полидиметилсилоксаном (ПДМС) в присутствии олигоазина с концевыми карбонильными группами [206, 207], синтезированного на основе диацетила и гидразина, протекает как реакция замещения. При этом сначала хлорируется олигоазин через стадию образования донорно-акцепторного комплекса $\pi-\sigma$ -типа состава 1 : 1, гомолитический распад которого инициирует цепной радикальный процесс хлорирования полимера.

Можно ли поставить знак равенства между совокупностью этих реакций и содержанием (сущностью) процесса самоорганизации? Приводит ли этот сложный многостадийный процесс к новым свойствам в наносостоянии, о которых должна идти речь? Не будет ли иметь место в этом случае подмена понятий?

Действительно, опираясь на известные закономерности, этому сложному многостадийному процессу может быть дано детальное описание. Более того, предложена технология получения новых продуктов — хлорированных полиорганосилоксанов, представляющих практический интерес для создания антикоррозионных теплостойких органосиликатных покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами [208]. Другими словами, процесс изучен в рамках традиционных представлений настолько хорошо, что им можно управлять.

Общеизвестно, что процессы полимеризации и поликонденсации приводят к более сложным, чем исходные мономеры, высокомолекулярным объектам — полимерам и олигомерам, обладающим принципиально новыми по сравнению с исходными реагентами свойствами (информацией). Введение полярных групп в макроцепи приводит к повышению межмолекулярного взаимодействия, усложнению надмолекулярных структур. Очевидно, что применительно к макромолекулярным (карбоцепным, элементоорганическим) соединениям понятия самосборки, самоорганизации, как процессов, могут быть раскрыты в терминах химии и физики высокомолекулярных соединений. И по-видимому, не всегда между химической реакцией и явлениями самоорганизации можно поставить знак равенства. Не всякая химическая реакция, каким бы многостадийным процессом она не представлялась исследователям, является результатом самоорганизации атомов и молекул в ансамбли и приводит систему к наносостоянию. В то же время нельзя исключать, что при еще более пристальном рассмотрении процесса окажется, что те или иные его этапы все же несут в себе признаки самоорганизации, что в ходе реакции происходит самопроизвольный поиск устойчивых структур, а особое влияние оказывает наносостояние реагентов, активатора и других элементов системы.

Считается, что изменение реакционной способности субстрата RH при варьировании R связано с тремя основополагающими факторами: энергетическим, структурным и электронным. Степень проявления этих эффектов, а также их относительная важность зависят от строения субстрата.

Рассмотрим синтез наноразмерных частиц титаната бария [209]. Известно, что титанат бария широко используется при создании систем записи больших объемов информации, при этом наноразмерные частицы намного улучшают свойства конечного композита. В солевом расплаве KNO_3 , как реакционной среде, протекает реакция нитратов бария или стронция с гидратированной формой диоксида титана — анатазом. Если сопоставить результаты рентгенофазового анализа для поликристаллического титаната бария с дифрактограммой наноразмерного продукта (рис. 3.39, 3.40), то окажется, что рентгенофазовый анализ не четко фиксирует рефлексy для наноразмерных частиц, хотя в поликристаллических образцах эти рефлексy выражены достаточно ярко. И только атомная силовая микроскопия отражает размерность ультрадисперсных частиц титаната бария в силикатной связке (рис. 3.41). Этот пример приведен как образец нульмерных наночастиц, придающих материалу принципиально новые свойства.

Остановимся на химизме процесса. Формально, в расплаве нитрата калия с добавками нитрата бария гидратированный наноразмерный диоксид титана может образовывать титанат калия, который тоже является сегнетоэлектриком, хотя и в меньшей степени. Известно, что расплавы нитратов калия и бария являются ассоциированными растворами, при этом образование ионных пар $[K-Ba]$ энергетически не выгодно. Образование ионных пар в силикатных расплавах для щелочных ионов всегда происходит с выделением тепла: для пар $[Na-K]$ теплота смешения составляет 0,8 ккал/моль, для пар $[Na-Rb]$ — 1,1 ккал/моль, для пар $[Na-Cs]$ — 1,4 ккал/моль, а вот для пары $[Na-Ba]$ теплота смешения — величина отрицательная: -4,0 ккал/моль.

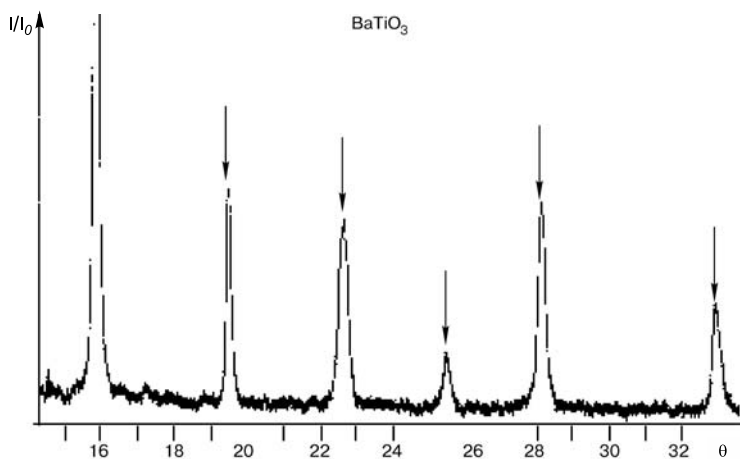


Рис. 3.39. Дифрактограмма BaTiO_3 , полученного в расплаве KNO_3

С термодинамической точки зрения, образование ионных пар щелочных ионов имеет отрицательные отклонения от идеальности, а натрий-бариевой пары — положительные отклонения от идеальности, т. е. энергетически выгодно. Поэтому реакция диоксида титана со смешанным расплавом двух нитратов идет со значительным выходом титаната бария. Следовательно, на процессы самоорганизации в данной реакции более существенное влияние оказывают термодинамические параметры системы.

Рассмотренные выше примеры позволяют сделать вывод о химической природе самоорганизации, когда не любая химическая реакция, а только определенным образом выбранная приводит к образованию наночастиц с необходимыми функциональными свойствами: самоорганизация — это не стохастический, а определенный процесс выбора направлений химической реакции на

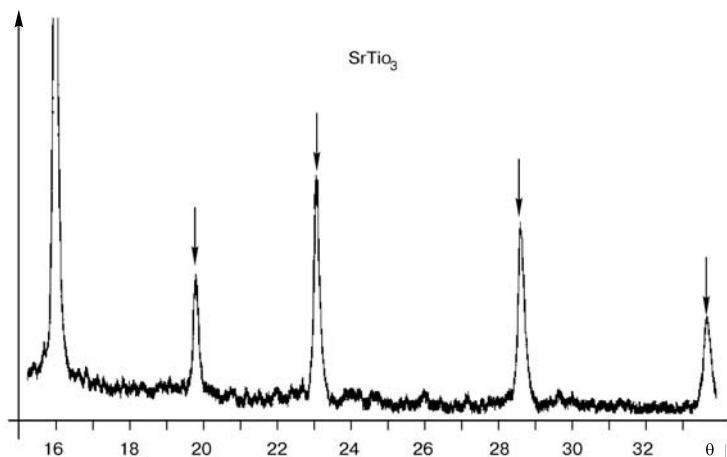


Рис. 3.40. Дифрактограмма SrTiO_3 , полученного в расплаве KNO_3

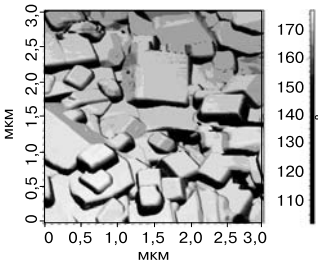


Рис. 3.41. Частицы титаната бария в силикатной связке, полученные путем обменных химических реакций в расплавах солей



Рис. 3.42. Медная пленка, синтезированная в равновесных условиях

ее первых стадиях. Именно на первых стадиях, так как если маршрут определен, то дальнейшее подчиняется законам выбранного варианта. Направление выбора пути, по которому пойдет реакция, определяется многими факторами, часть из которых нам до сих пор не известна, но о стохастичности речи нет.

Следующим шагом в понимании процессов самоорганизации с точки зрения наносостояния (одномерные системы) являются работы по нанесению с помощью магнетронного распыления сверхтонких металлических пленок на кремний и стекло. В случае, если пленка, полученная методом магнетронного напыления, формируется в «нормальных» (равновесных) условиях, ее структура повторяет структуру подложки, на которую она была нанесена, что во многих случаях является достоинством (рис. 3.42). Если же пленка синтезируется под влиянием воздействия полей дифракционных решеток, ее структура коренным образом меняется (рис. 3.43, 3.44). В таких условиях реализуется процесс самоорганизации, и структура пленки является фрактальной, причем фрактальная картина зависит от многих факторов, в том числе и от материала пленки. Реализация такого подхода может позволить синтезировать сложную фрактальную структуру на всей поверхности подложки одномоментно, т. е. реализовать принцип групповой обработки [210, 211].

Приведенные примеры показывают, что самоорганизация в интересующем нас смысле не является процессом в замкнутой системе. Самоорганизация



Рис. 3.43. Фрактальная медная пленка

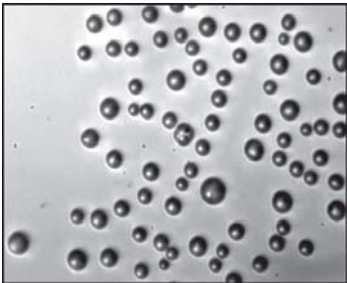


Рис. 3.44. Фрактальная титановая пленка

проходит в открытой системе, в которой возможен обмен энергией, веществом и информацией, диссипация энергии в веществе и обмен энергией как в самой системе, так и с внешней средой. Это второй и очень важный вывод.

Рассмотрим теперь двумерные системы, например покрытия на основе органосиликатных композиций. Они представляют собой тонкие пленки композиции, в которые введено некоторое очень малое количество наночастиц углерода. Введение углеродных фуллеренов и астраленов отражается на свойствах органосиликатных пленок, которые особенно заметно проявляются на границе раздела фаз (адгезия, абразивостойкость, твердость, гидрофобность). Модифицированные наночастицами углерода покрытия обладают высокими теплостойкостью и влагостойкостью. На примере композиций с C_{60} – C_{70} изучено влияние концентрации наномодификатора на величину полной поверхностной энергии покрытий. С увеличением содержания фуллеренов поверхностная энергия покрытий возрастает, ее рост происходит с некоторого концентрационного порога и обусловлен возрастанием дисперсионной составляющей, значения полярной составляющей при этом уменьшаются в 3–4 раза. Влияние астраленов на величину поверхностной энергии оказалось более выраженным, что согласуется с известной дифференциацией фуллероидных наночастиц по значениям поверхностной энергии: фуллерены, однослойные нанотрубки, многослойные нанотрубки, астралены.

В заключение остановимся на трехмерных нанокompозитах. В процессе щелочного гидролиза кремнезема могут образоваться наночастицы по схеме: мономер $Si(OH)_4 \rightarrow$ димер \rightarrow циклический полимер \rightarrow частица размером 1 нм. Далее может происходить агрегация частиц, приводящая к образованию пространственной сетки геля. При pH от 7 до 10 в отсутствие солей по мере укрупнения наночастиц (1, 5, 10, ..., 30 нм) происходит так называемое созревание по Оствальду и образование золя. Добавление солей поливалентного металла приводит к образованию геля, а затем — золь кремневой кислоты.

Процессы ассоциации гидратных форм ортокремневой кислоты приводят к образованию трехмерной структуры, состоящей из разнонаправленных тетраэдров SiO_4^{2-} . В полостях этой трехмерной сетки за счет ван-дер-ваальсовых сил могут быть размещены органические молекулы. В этом случае органическая часть композита прямо не связана химическими связями с неорганической частью. В образующемся органо-неорганическом гибриде к сохраненным свойствам неорганического каркаса добавляются свойства органического компонента (рис. 3.45).

Достижения в области биологии и биохимии последних лет впечатляют. Расшифрован генетический код человека, на основе анализа ДНК распознаны признаки болезней (так называемый серповидный гемоглобин обусловлен поворотом аминокислотной группы и гидроксила в пространственной структуре ДНК на 180° вокруг оси), распознаются причины наследственности и т. п. А что же в неживой природе — как здесь создаются химические соединения? Пока можно лишь озадачиться рядом вопросов: почему в структуре неорганических веществ преобладают четные пространственные группы (тетраэдры, гексаэдры, октаэдры), а в живой природе — нечетные; почему в органической

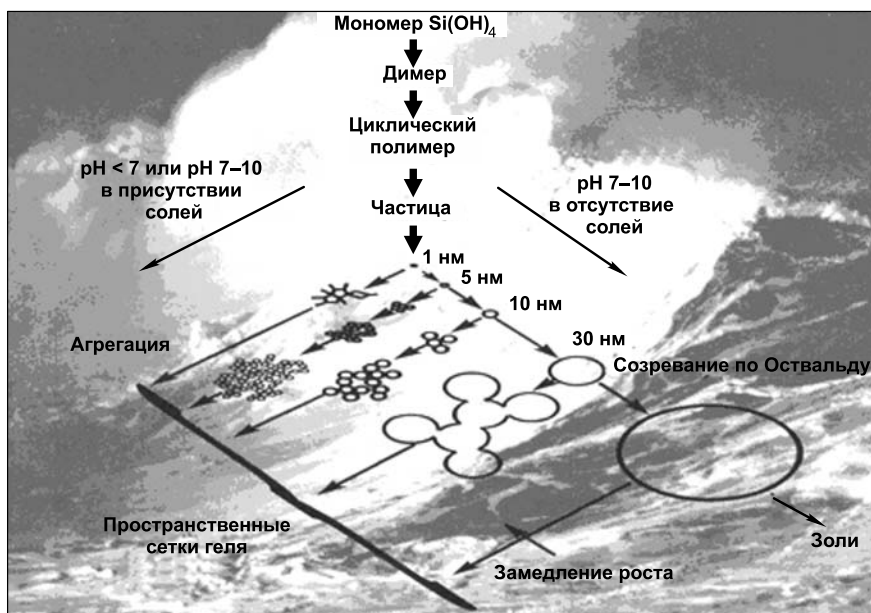


Рис. 3.45. Образование пространственной трехмерной структуры

химии преобладают четные циклические соединения (бензол, циклодекан) и неустойчивы циклы пятичленные, семичленные.

3.7. Фрактальные структуры и самоорганизация

Окружающий мир, доступный нам посредством как органов чувств, так и с помощью различной аналитической аппаратуры, является трехмерным, и отражение этого мира привычно в трехмерной системе координат, называемой евклидовой. Любой из имеющихся в настоящее время приборных комплексов, используемых при изучении наночастиц и нанокомпозитов, представляет нам двухмерную или в лучшем случае трехмерную картину. Природа же устроена значительно сложнее, существуя в любом n -мерном пространстве, а нам пока только математический аппарат дает возможность переходить из одного пространства в другое. Химикам, физикам и биологам при осознании результатов эксперимента приходится пользоваться двух- и трехмерным пространством. Поэтому, переходя к описанию фрактальных структур, будем помнить, что мы ограничены наблюдаемой экспериментальной картиной и трактованием получаемых результатов. Ансамбли коллоидных частиц — одни из первых химических объектов, к описанию которых были привлечены представления фрактальной геометрии. Фрактальные ансамбли широко известны в природе и характеризуются разнообразием структур, достаточно легко выявляемых в эксперименте (рис. 3.46). Понятие фрактала и некоторые вопросы фрактальной геометрии рассмотрены в разд. 2.6, и к ним мы возвращаться не будем, сконцентрировав внимание на роли процессов самоорганизации во фрактальных структурах.

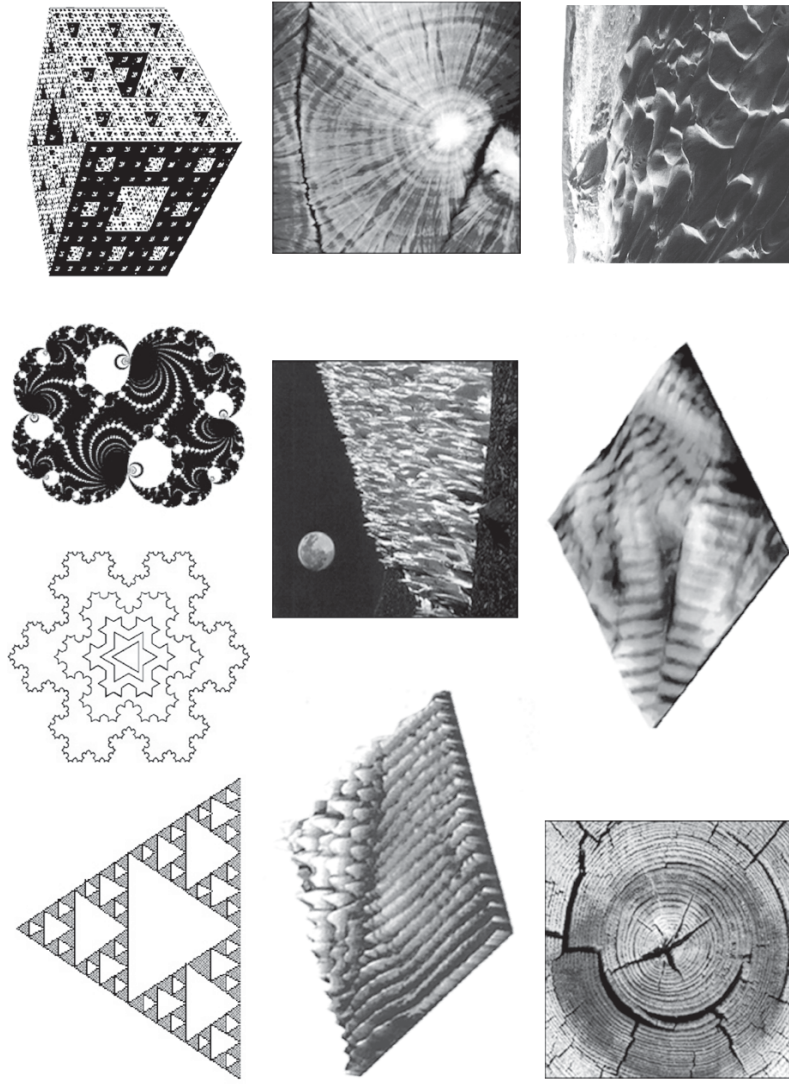


Рис. 3.46. Примеры математических и реальных фракталов. 1-й ряд сверху — математические фракталы: салфетка Серпинского, снежинка Коха, дракон Пеано, губка Менгера; ниже — реальные фракталы (природные и техногенные). 2-й ряд слева направо: структура пленки CdHgTe (скан $1,8 \times 1,8$ мкм), поверхность астероида, срез сферолита пропиленона (70×70 мкм); нижний ряд: срез дерева, коллаген на Ta-подложке (скан 50×50 нм), пустыня

Согласно классическому определению, к фракталам относятся объекты, обладающие свойствами самоподобия, масштабной инвариантности и имеющие иерархическое строение. Самоподобие означает, что в пространственном распространении (дальнем порядке) фрактала отсутствуют какие-либо характерные размеры, с которыми можно сравнить размеры составных частей ансамбля. Все части и локальные области фрактального ансамбля самоподобны, как наугад взятые части одного облака. При отсутствии характерных размеров система должна обладать одинаковыми свойствами во всех масштабах, так как ни одна область масштабов не может быть выделена по сравнению с другими. Поэтому принцип самоподобия фрактальных структур принято связывать с масштабной инвариантностью. Все части фрактала подобны самим себе на любой ступени рассмотрения и при этом подобны всему фракталу в целом. Это характеризует третий признак фрактала — иерархичность.

Строение и структура фрактального ансамбля частиц описываются с помощью фрактальной размерности. Она имеет нецелочисленный дробный характер и показывает, насколько плотно пространственное строение фрактала заполняет евклидово пространство (для нульмерного фрактала — одномерное, для одномерного — двухмерное, для двухмерного и трехмерного — трехмерное, о выходе в четвертое измерение пока речи нет). Для определения фрактальной размерности в экспериментальной практике используются методы седиментации, микроскопии всех уровней, порометрии, рассеяния света, рентгеновских лучей и нейтронов. В доступной нам электронной микроскопии применяются два подхода. В первом из них анализируется корреляционная функция изображения массы частиц от их размера. В двойных логарифмических координатах строятся зависимости корреляционной функции плотности, определенной по изображению ансамбля частиц, от расстояния от центра ансамбля:

$$\lg \rho(r) = F \lg r^{D-d}, \quad (3.3)$$

где $\rho(r)$ — распределение плотности в ансамбле частиц; r — расстояние от центра ансамбля; d — размерность фрактала; D — размерность пространства.

Для фрактальных ансамблей эта зависимость должна быть линейной. По тангенсу угла ее наклона определяют фрактальную размерность ансамбля частиц.

Второй подход основан на зависимости числа частиц в ансамбле от его размера и предусматривает зависимость числа частиц, охватываемых наложенным на ансамбль частиц квадратом, от длины стороны квадрата:

$$N = k_0(R/a)^d, \quad (3.4)$$

где N — число частиц в квадрате; k_0 — вариационный параметр; R — размер квадрата; a — размер единичной частицы; d_i — размерность фрактала (определяется в логарифмических координатах по тангенсу угла наклона).

Реальный фрактальный объект обычно может быть представлен как довольно сложное образование из различных подсистем, каждая из которых может быть охарактеризована своей фрактальной размерностью. Такая система

получила название мультифрактала [212, 213]. Даже относительно грубые оценки мультифрактальных характеристик структур на основании информационной интерпретации мультифрактального формализма позволяют извлекать дополнительные сведения о различных процессах, например разрушениях в реальных материалах. Значения фрактальных размерностей структур поверхностей изломов лежат в довольно узком диапазоне ($1,9 < D < 2,0$), что свидетельствует об ограничении параметризации структур лишь одной величиной фрактальной размерности.

Мультифрактальный формализм может служить основой эффективной количественной параметризации структур материалов, количественно отражая такие свойства структур, как сложность, упорядоченность и неоднородность. Он предоставляет дополнительные возможности для прогнозирования механических свойств материалов и для предсказания возможных путей эволюции структуры при внешних воздействиях, а также для оптимизации структур материалов.

Идея о том, что фрактальная мера может быть представлена взаимосвязанными фрактальными подмножествами, изменяющимися по степенному закону с различными показателями, открывает новый простор для применений фрактальной геометрии к физическим системам. Исследование мультифракталов представляет собой быстро развивающуюся область физики фракталов [214].

Чем большим количеством фрактальных размерностей мы можем описать тот или иной объект, тем точнее и обширнее наши представления о нем. Основное достоинство микроскопических методов заключается в том, что они дают возможность выделить и определить достаточно большое количество фрактальных размерностей из одного изображения. Для двумерного изображения фрактала можно вывести до семи различных фрактальных размерностей.

Разработано множество моделей механизмов формирования фрактальных структур и кластеров. Это во многом связано с развитием и все более широким внедрением вычислительной техники. Проведено огромное количество численных экспериментов, в которых выявлены закономерности фрактальной природы реальных объектов на основе модельных механизмов. Среди моделей агрегации следует выделить модель ограниченной диффузией агрегации (ОДА), модель ограниченной диффузией кластерной агрегации (ОДКА) и модель кластер-кластерной агрегации (ККА).

Многие реальные физические процессы хорошо описываются ОДА-моделью, впервые предложенной в работе Виттена–Сандера [215]. Это прежде всего электролиз, кристаллизация жидкости на подложке, осаждение частиц при напылении твердых аэрозолей. В компьютерном моделировании ОДА-процесса на начальном этапе моделируемая область разбивается координатной сеткой на пиксели, в центре области устанавливается затравочное зерно, затем из удаленного источника на границе области поочередно выпускаются частицы, которые совершают броуновское движение и в конечном итоге прилипают к неподвижному зерну. После чего выпускается следующая частица. Таким образом происходит рост ОДА-кластера [216, 217].

При помощи ККА-процесса моделируются гелеобразование и формирование связанно-дисперсных систем. В этом процессе нет затравочного зерна. Все частицы совершают случайные блуждания и образуют кластеры, которые продолжают диффундировать, формируя кластеры еще больших размеров. В пределе система может превратиться в один гигантский кластер. Методы моделирования с использованием алгоритма клеточных автоматов, основывающиеся на принципе случайного блуждания, применимы и для моделирования процесса самоорганизации при синтезе фрактальных пленок. Для этого необходимо рассматривать блуждающую частицу не как математическую точку (пиксель), а как реальный объект, имеющий собственную структуру и вступающий во взаимодействие с другим объектом на основе его химических свойств [218].

Традиционные методы геометрии, широко используемые в естественных науках, в том числе в материаловедении и механике деформируемых тел, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами. При этом внутренняя структура исследуемого объекта обычно во внимание не принимается, а процессы образования структур и их взаимодействия между собой и с окружающей средой характеризуются интегральными термодинамическими параметрами. Это приводит к утрате значительной части информации о свойствах и поведении исследуемых систем, которые, в сущности, заменяются более или менее адекватными моделями. В некоторых случаях такая замена вполне оправдана. В то же время известны ситуации, когда использование топологически неэквивалентных моделей принципиально недопустимо.

В металлических материалах и сплавах существуют ячеистые или зернистые микроструктуры, чаще всего нанокристаллические. Они могут иметь фрактальный или нефрактальный характер. В развитых фрактальных структурах, образовавшихся в условиях самоорганизации и действия различных физических процессов, возникает конкуренция нескольких центров за доминирование на плоскости или в объеме. В результате такого соперничества между территориями редко возникают простые границы. Чаще происходит взаимопроникновение структур и их конкуренция за самые незначительные участки территории, что приводит к деформации и искажению границ. Пограничные области в большей или меньшей мере неоднородно и непредсказуемо зависят от условий, характеризующих изучаемый процесс.

Может возникнуть и большее число конкурентов, что особенно характерно для неоднородных фракталов и их структур. Может случиться, что один центр захватит всю локальную область и полностью на ней доминирует, но и в этом случае его доминирующее положение ограничено. Подобного рода границы могут быть описаны исключительно фрактальной геометрией. Инструментом для описания подобных объектов служат фрактальные множества. Расчет фрактальной размерности и других характеристик реальных объектов немыслим без применения современной компьютерной техники и компьютерных технологий.

В зависимости от размера реального объекта (фрактального агрегата) его изображение можно получить фотографированием в обычном оптическом,

электронном растровом или просвечивающем микроскопе, сканирующем туннельно-зондовом или атомно-силовом микроскопе (три основные ступени увеличения исследуемого объекта). Дальнейший анализ изображения для получения фрактальных характеристик сводится к тому, что поле изображения фотографии разбивается на конечное число элементов, в простейшем случае квадратов или пикселей. Яркость изображения в пределах каждого элемента считается одинаковой. Минимальный размер изображения определяется разрешающей способностью аппаратуры, что, в свою очередь, определяет качество фрактального анализа.

Оптимальным является случай, когда размер элемента изображения соответствует размеру частицы r , из которых затем образуется фрактальный агрегат. Размер кадра или области сканирования должен приблизительно соответствовать размеру фрактального агрегата. Число дискретных элементов изображения должно быть достаточно большим, чтобы масштабную инвариантность можно было проверить в достаточно широком диапазоне размеров. Поэтому желательно произвести анализ структуры на всех трех уровнях, от оптической микроскопии по всем ступеням ее возможностей и до атомно-силовой. В тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются на масштабах, не превышающих 1 мкм, для измерений можно использовать излучение с короткими длинами волн — рентгеновское или глубокий (вакуумный) ультрафиолет.

Для природных ломаных форм типа описания броуновского движения весьма эффективен геометрический метод. Его использовали, чтобы вычислить размерности побережий, границ и облаков, микропористых структур и наноразмерных частиц.

Метод подобия и геометрический метод для вычисления фрактальной размерности требуют измерения размера. Самым простым способом является разбиение изображения объекта (микрофотографии или схемы границ) посредством координатной сетки на квадраты или пиксели, с размером стороны h . Современная компьютерная техника позволяет это делать практически с любой точностью. Вместо нахождения точного размера фрактала производится подсчет числа клеток, которые не пусты. Приравняем к этому числу переменную N . Уменьшение клеток делает подсчет более точным, что равносильно увеличению. Увеличение e фактически равно $1/h$. Тогда фрактальную размерность определим в виде:

$$D = \log N / \log e. \quad (3.5)$$

С учетом произведенного разбиения

$$D = \log N / \log (l/h). \quad (3.6)$$

При уменьшении h размерность будет более точной. Для 3-размерных фракталов аналогичную операцию можно производить с кубами вместо квадратов, а для фракталов в одном измерении можно использовать отрезки. Метод счета клеток применим для природных форм (от фрактальных наноразмерных пленок до культуры бактерий), которые с трудом поддаются измерению.

Объем фрактала в своем пространстве вложения всегда равен нулю. Он, однако, может быть отличен от нуля в пространстве меньшей размерности. Чтобы в этом случае определить размерность D , разобьем все n -мерное пространство на малые квадраты с длиной стороны ε (рис. 3.47). Пусть $N(\varepsilon)$ — минимальное число квадратов, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество (в данном случае на рисунке $N = 50$), тогда по определению

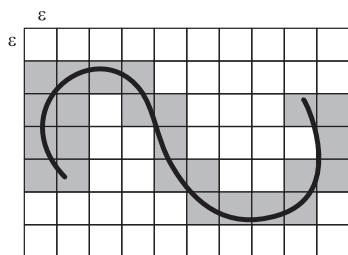


Рис. 3.47. Алгоритм подсчета фрактальной размерности

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}. \quad (3.7)$$

Эту величину и принято называть хаусдорфовой, или фрактальной, размерностью. Существование этого предела означает конечность объема фрактала в D -мерном пространстве:

$$N(\varepsilon) \sim V\varepsilon^{-D} \text{ при малом } \varepsilon, \quad (3.8)$$

где $V = \text{const}$. Таким образом, $N(\varepsilon)$ — есть не что иное, как число D -мерных кубиков, покрывающих в D -мерном пространстве объем V . Поскольку покрывающие фрактал n -мерные кубики могут оказаться почти пустыми,

$$D < n. \quad (3.9)$$

Размерность D , в отличие от привычной, может быть дробной величиной, какой она чаще всего и является для фрактальных множеств. Очевидно, что для обычных множеств это определение приводит к хорошо известным результатам. Так для множества N изолированных точек имеем $N(\varepsilon) = N$, и поэтому

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/\varepsilon)} = 0. \quad (3.10)$$

Для определения фрактальной размерности можно применять также дисперсионный метод. Берется временной ряд из $N = 2^M$ отсчетов. На первом шаге вычисляется коэффициент вариации $C_V(1)$ с использованием всех N значений временного ряда. Затем каждые два соседних отсчета усредняются, и для вновь полученного временного ряда длиной $N/2$ вычисляется $C_V(2)$. На следующем шаге усредняются 2 отсчета из полученного на предыдущем шаге ряда длиной $N/2$ и вычисляется $C_V(3)$ и т. д. Данный процесс усреднения двух соседних отсчетов в пределах зерна укрупнения временной шкалы и расчета $C_V(i)$ для вновь модифицированного ряда производится $(M - 1)$ раз до достижения ряда, состоящего только из 2 отсчетов, каждый из которых есть результат усреднения первой или второй половины временного ряда. Затем строится в логарифмических шкалах график зависимости $C_V(i)$ от размера зерна укрупнения временной шкалы. Вычисляется тангенс угла

наклона A прямой регрессии для отмеченных точек оси X . Фрактальная размерность временного ряда определится выражением:

$$D = 1 - \text{tg } A. \quad (3.11)$$

К непрямым геометрическим методам относится метод вертикальных сечений, состоящий в исследовании зависимости длины профиля поверхности разрушения от масштаба разрушения. Максимальная достоверность достигается при анализе нескольких ориентаций профилей на обрабатываемой поверхности. Профили получаются при шлифовании вертикальных сечений поверхности разрушения, покрытой твердым компаундом.

Установлено, что фрактальная размерность немонотонно зависит от параметра, характеризующего энергию взаимодействия частиц, так как при малой и большой энергиях взаимодействия фрактальная размерность близка к размерности пространства и проходит через минимум (максимальное значение $D = 1,79$) при промежуточных энергиях взаимодействия частиц. Переход к режиму роста, при котором в кластере образуется большое число пор, происходит при тех же значениях энергии. При больших значениях энергии взаимодействия частиц формируется кластер с однородной пористостью [219].

В то же время микроскопические методы ограничены фрактальной размерностью $D < 2$, поскольку при большей фрактальной размерности двумерные изображения первичных частиц будут накладываться друг на друга. Атомно-силовая и ближнепольная микроскопии позволяют получать квазитрехмерное изображение. Еще более сложный характер будут носить трехмерные изображения.

Важный вывод из всего сказанного про фрактальные ансамбли частиц заключается в том, что их размерность не есть величина постоянная. Природа так заложила информационный потенциал, что в пространственном строении наночастиц система может легко переходить из евклидова пространства в неевклидово, в любые, в том числе и нечетные n -мерные, пространства, с любой размерностью. В процессе эволюции ансамбля частиц фрактальная размерность может меняться в довольно широких пределах, особенно при фазовых переходах.

Рассмотрим это положение на очень простом примере. Возьмем в декартовой системе координат изображение круга или спирали (рис. 3.48) — в одном случае в виде координат, выполненных в одних единицах (сантиметрах),

а в другом ордината будет в сантиметрах, а абсцисса — в дюймах. Разница в рисунках поразительна, хотя мы имеем дело с одним и тем же физическим объектом. Аналогичный, но еще более впечатляющий результат получим при применении полулогарифмической шкалы. При этом хотелось бы отметить часто упускаемый из виду факт, что природа не знает никаких таких координатных сеток, а имеет дело только с реальными n -мерными объектами в реальном n -мерном пространстве, а коор-

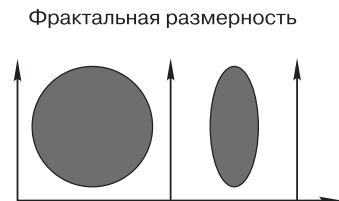


Рис. 3.48. Влияние изменения размерности на двумерное изображение фигуры

динатные сетки — суть костыли для несовершенного человеческого восприятия окружающего мира. Характерный пример — древнеегипетские изображения, средневековые гобелены или русская иконография, где окружающий мир изображается совсем не так, как привыкли мы. И еще вопрос, в каком случае более правильно. Следовательно, фрактальная структура ансамбля частиц — есть изображение в евклидовом пространстве n -мерного объекта с закономерной и флуктуационно меняющейся размерностью.

При рассмотрении процессов самоорганизации наночастиц необходимо рассматривать необратимую и обратимую агрегации. При первой, когда частицы слиплись необратимо, применяется модель диффузионно-контролируемой агрегации (МДКА). Для обратимой, когда частицы могут отрываться от образующегося кластера, — модель кинетически-контролируемой агрегации (МККА).

В качестве критерия выбора той или иной модели введем понятие параметра однородности центра наночастиц ω . Если на электронно-микроскопическом изображении видны одинаковые наночастицы, то для таких частиц $\omega = 0$ и рост фрактального ансамбля частиц контролируется хаотической диффузией частиц, желающих агрегировать с исходной наночастицей. При соприкосновении такой частицы с исходной наночастицей или с периметром фрактального ансамбля она встраивается в фрактал. В этом случае процесс подчиняется закономерностям МДКА и является необратимым.

В МККА образование фрактального ансамбля частиц может быть обратимым, поскольку взаимодействие отдельных частиц осуществляется за счет химической связи и наряду с процессами ассоциации возможны процессы диссоциации. В этом случае $\omega = 1$, а фрактальная размерность должна быть скорректирована с учетом расположения и природы всех химических связей, которые существуют между частицами фрактального ансамбля. В литературе иногда эту размерность называют химической фрактальной размерностью ($D_{\text{хим}}$).

Важным классом фрактальных объектов являются перколяционные фракталы, образуемые множествами, описывающими геометрию протекания — случайное распространение жидкости через среду, часто пористую. Топологические свойства перколирующих фрактальных структур связаны с общими закономерностями в поведении сложных нелинейных динамических систем, обнаруживающих самосогласованное стремление к критическим режимам. В таких системах существуют неравновесные квазистационарные состояния (НСС), обладающие топологией перколирующего фрактального множества [220].

Переход к НСС обычно связывают с одновременным развитием большого числа неустойчивостей, взаимодействующих между собой. С усилением нелинейных эффектов различные неустойчивости трансформируются в универсальную коллективную моду, идеализированные свойства которой не зависят от кинетики линейных мод на начальном этапе эволюции системы. Стабилизация системы вблизи НСС воспринимается как переход в турбулентное состояние, адекватное возникновению сложных пространственных распределений в критической области, что определяется процессами самоорганизации

в системе и является, скорее, признаком порядка, чем хаоса. Геометрия НСС представляет собой фрактал F , вложенный в евклидово пространство E^n с мерностью $n \geq 2$. Фрактальное множество F можно зафиксировать, сделав фотографию НСС с малым временем экспозиции τ . С увеличением τ изображения будут становиться все более размытыми из-за внутренней динамики НСС. Будет казаться, что множество F меняет свое положение в пространстве E^n в результате непрерывного самоперетекания, но хаусдорфова размерность и индекс связности сохраняются во времени. Внутренняя динамика НСС при этом является гораздо более медленным процессом по сравнению с блужданием частиц по множеству F , отвечающим за перенос массы и заряда в турбулентной области [220].

В случае сочетания моделей МДКА и МККА возможна степенная зависимость химической фрактальной размерности и размера фрактального ансамбля частиц R от времени роста t (параметр ω лежит в пределах от 0 до 1):

$$\lg R = F [1/(1-\omega) D_{\text{хим}}] \lg t. \quad (3.12)$$

Рассмотрим более конкретный пример. Возьмем процесс агрегации продуктов гидролиза тетраэтоксисилана — наночастиц кремнезема размером 10 нм (ковалентный тетраэдрический радиус кремнезема составляет 0,117 нм). Величина химической фрактальной размерности в зависимости от температуры и pH среды меняется от 1,75 до 2,01 [221]. Допускаем образование анизотропных и изотропных фракталов. Для описания механизма самоорганизации фрактальных ансамблей выберем модель МККА, что соответствует приведенной выше величине химической фрактальной размерности. Моделирование этим методом не предусматривает наличие затравочного зерна. Все частицы совершают случайные блуждания и образуют фрактальные ансамбли по определенно заданному информационному потенциалу, который время от времени меняет величину химической фрактальной размерности $D_{\text{хим}} = f(I_{\text{пот}})$. При построении модели следует учесть следующие факторы:

- длины связи в тетраэдрах $[\text{SiO}_{4/2}]$ могут иметь разное значение вследствие отмечавшихся эффектов сопряжения связи;
- присоединение к более короткой (более ковалентной) Si–O-связи более предпочтительно для тетраэдра с длинной Si–O-связью;
- углы между различными тетраэдрами зависят от их сочетания (по признаку длины связи) и могут меняться по мере присоединения следующих тетраэдров;
- рост фрактального ансамбля может быть прекращен или, наоборот, ускорен за счет внешнего воздействия на систему.

Таким образом, в ряду структура–строение–создание–свойства химические процессы играют решающую роль. Ими можно управлять при условии фундаментального и экспериментального изучения процессов формирования композитов на основе наночастиц. Для управления свойствами композитов нужно научиться управлять созданием фрактальных ансамблей, построить закономерности изменения химической фрактальной размерности и определить параметры внешнего воздействия на эти процессы.

Рассмотрим процесс синтеза вещества путем образования химической связи. Если два вступающих во взаимодействие объекта находятся на большом расстоянии друг от друга, то они, естественно, не взаимодействуют, и система находится в равновесном состоянии. При их сближении система начинает выходить из состояния равновесия за счет взаимодействия объектов. Максимально неравновесное состояние достигается в момент, предшествующий образованию химической связи. С точки зрения нелинейной динамики, такая система находится в точке бифуркации, т. е. точки крайне неравновесного состояния, когда малейшее изменение начальных условий приводит к тому или иному направлению эволюции системы.

Простейшие двухмерный и трехмерный примеры представлены на рис. 3.49. На вершину острого угла (конуса в трехмерном варианте) падает шарик точно по центру. Достигнув вершины угла, он находится в состоянии весьма далеко от равновесия (точка бифуркации), так как ему надо падать направо или налево (или в один из секторов), причем после падения он попадает в совершенно разные условия (образуются совершенно разные структуры или политипы). Выбор шарика зависит от ничтожнейшего изменения начальных условий, а потом дальнейшая эволюция идет разными путями.

Нижний рисунок показывает эту ситуацию в трехмерном пространстве. После падения шарика на вершину конуса он может попасть в область α , β , γ или δ . Если потенциальные барьеры невысоки, то объект может при определенных условиях попадать из одной области в другую, но сразу из α в γ — не может. Тем не менее в реальности такие переходы возможны. Это наводит на мысль о том, что процессы с участием информационной составляющей протекают в пространстве с мерностью выше трех.

При образовании химической связи ситуация в чем-то аналогична трехмерной картинке. Система, находящаяся в точке бифуркации (локальная область, в которой происходит образование химической связи, область исключительно ближнего порядка), может эволюционировать разными путями, образуя в итоге в макросистеме конгломерат всех возможных соединений равновероятно. Однако этого не происходит. Почти всегда есть доминантный путь эволюции системы, даже при образовании полинанокристаллического состояния, приводящий к образованию доминантной структуры во всем объеме макросистемы. Это говорит о наличии внутренней информационной составляющей как для локальной области, так и для всей макросистемы, в точке бифуркации определяющей доминантный путь развития эволюции.

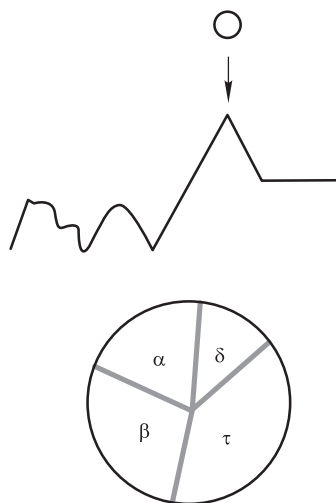


Рис. 3.49. Точка бифуркации в двухмерном пространстве и 3-мерном пространстве (вид сверху)

После образования системы в случае более или менее прозрачных потенциальных барьеров возможен переход из одного состояния в другое, как это, например, осуществляется в системе полупроводников карбида кремния. При достаточно высоких барьерах переход затруднен, влияние информационной составляющей купируется, и переход возможен при силовом директивном воздействии на макросистему или с помощью резонансных воздействий.

Контрольные вопросы к главе 3

1. Какую систему Хакен предложил называть самоорганизующейся?
2. Что в самом общем понимании означает явление самоорганизации?
3. Что означает понятие «синергетика»?
4. Что принято понимать под автоволнами?
5. Каковы признаки открытых систем?
6. К какому состоянию приводит в физических замкнутых системах эволюция во времени?
7. Что такое «темплат»?
8. Что такое «диссипативная система»?
9. Что принято понимать под кластером в нанотехнологии?
10. Как может быть выражена энергия частицы, если зависимость энергетических свойств частицы от ее размера рассматривается на основе модели капли?
11. Как в модели желе рассматривается кластер атомов?
12. Что такое «клатратное соединение»?
13. Что такое «супрамолекулярная структура»?
14. Что является наиболее общей характеристикой вещества по В. Б. Алесковскому?
15. На каких четырех структурных уровнях находятся окружающие нас вещества по В. Б. Алесковскому?
16. Приведите примеры самоорганизации в технологических процессах.
17. Какова природа химической связи в неорганических, органических и элементоорганических соединениях?
18. Изложите кратко основные положения теории связи в органических соединениях.
19. К чему приводит наличие лабильной π -связи в замкнутых или нелинейных цепях?
20. С чем связано практически неограниченное многообразие органических соединений?

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОБЛЕМЫ НАНОМИРА

4.1. Основные понятия нелинейной динамики

Большинство систем и объектов, с которыми приходится сталкиваться при изучении наномира, относятся к нелинейным. В классической же физике подразумевалось, что большинство систем принадлежат к линейным и могут быть описаны системами линейных дифференциальных уравнений. Это закрепилось даже на семантическом уровне: основное понятие — линейные системы, а все остальное как бы и не столь важно и можно отнести к общему классу — нелинейные. Геометрическим образом линейной функции на плоскости будет прямая линия, а геометрическим образом нелинейной функции — любая кривая. Любая линейная функция откликается на приращение независимой переменной x одним и тем же приращением своего значения y , в какой бы части области определения ни находилось то значение независимой переменной, которой придается приращение (рис. 4.1, а). Нелинейные функции ведут себя совершенно иначе. На приведенном к их иллюстрации графике (рис. 4.1, б) вначале вообще проявляется «безразличие» к приращениям x , затем падение, потом на малое приращение x следует мощный рост y и т. п.

Применение линейного подхода и использование линейных функций для описания окружающего мира были в свое время мощным инструментом в руках естествоиспытателей, а теории, основанные на классических линейных подходах, сыграли определенную роль в развитии представлений химии и физики. Попытки полностью описывать мир с точки зрения линейных представлений, игнорирование нелинейного характера реального мира следуют даже из терминологического подхода. Однако в природе все линейные процессы

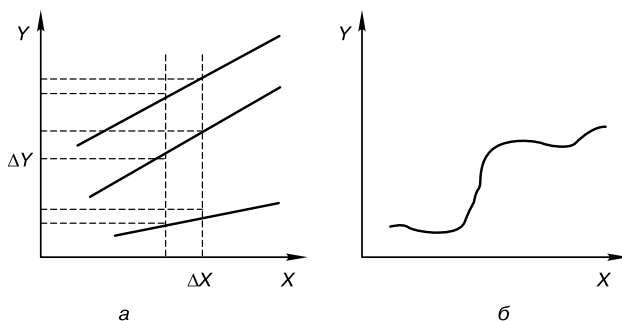


Рис. 4.1. Линейные (а) и нелинейная (б) функции

в итоге становятся нелинейными. К примеру, линейный рост приращения длины с увеличением нагрузки кончается разрывом, которому предшествует нелинейное изменение свойств объекта, и именно оно представляет наибольший интерес как для теории, так и для практики. Можно смело постулировать, что каждый линейный процесс в итоге выходит на уровень насыщения, когда начинают работать нелинейные законы. В основном линейные представления классической физики по мере проникновения вглубь материи до уровня наномира претерпевают, образно говоря, разрыв, и в наномире нелинейный подход является чаще всего единственно возможным. Большинство процессов наномира описываются нелинейными функциями.

Нелинейные функции изменчивы и неповторимы. То, что точно описывает характерные особенности одного класса нелинейных функций, может быть абсолютно неприменимо к другому их классу. При переходе в нелинейный мир теряется смысл «краеугольный камень» предыдущей физики — принцип суперпозиции, позволявший конструировать любую задачу как набор частных решений, к примеру всем известная кусочно-линейная аппроксимация.

Принцип суперпозиции (он же принцип наложения) — это допущение, согласно которому при отсутствии взаимного влияния составляющих сложного процесса друг на друга результирующий эффект будет представлять собой сумму эффектов, вызываемых воздействием каждой составляющей в отдельности. Он строго применим к системам, поведение которых описывается линейными соотношениями для линейных систем. К примеру, если среда, в которой распространяется волна, линейна, то ее свойства не меняются под действием возмущений, создаваемых волной. Соответственно, все эффекты, вызываемые негармонической волной, могут быть определены как сумма эффектов, создаваемых каждой из ее гармонических составляющих. С помощью преобразования Фурье любую негармоническую функцию можно представить как комбинацию гармонических.

Для линейных систем характерны так называемые аффинные преобразования — точечные взаимно однозначные отображения плоскости (пространства) на себя, при которых прямые переходят в прямые, параллельные прямые и плоскости преобразуются в параллельные прямые и плоскости. Примером аффинного преобразования может служить ортогональное преобразование и последовательное сжатие (или расширение) по трем взаимно-перпендикулярным плоскостям.

Нелинейность в мировоззренческом смысле означает многовариантность путей развития, наличие выбора из альтернатив путей и определенного темпа эволюции, а также необратимость эволюционных процессов. Нелинейность в математическом смысле означает определенный вид математических уравнений (нелинейные дифференциальные уравнения), содержащих искомые величины в степенях больше единицы или коэффициенты, зависящие от свойств среды. В случае использования классических моделей (например, трендовых, регрессионных и т. д.), будущее объекта однозначно детерминировано и его можно предсказать, зная прошлое объекта (исходные данные для моделирования). А фракталы применяются в том случае, когда объект имеет несколько вариантов развития и состояние системы определяется положением, в котором

она находится на данный момент, что является попыткой смоделировать хаотичное развитие.

Реальный мир весьма далек от прекрасного идеалистического линейного существования и описывается нелинейными функциями. Перенесение линейного опыта на нелинейную почву не только неправомерно, но и чревато грубым искажением существа протекающих процессов.

Л. И. Мандельштам (1879–1944) — выдающийся физик, основоположник и создатель нелинейного физического мышления — в предисловии к книге А. А. Андропова, А. А. Витта и С. Э. Хайкина «Теория колебаний», рассматривая решение нелинейных процессов с позиций линейности, писал: «Не говоря уже о том, что фактически такие решения разрозненных отдельных задач не имеют достаточного математического обоснования, весь этот путь в качестве, так сказать, большой дороги, вряд ли целесообразен, так как он не ведет к установлению тех общих точек зрения, той базы, как математической, так и физической, которая необходима для достаточно полного и всестороннего охвата области нелинейных колебаний в уже известной нам части, и, что еще важнее, для успешного дальнейшего планомерного развития» [222].

Особый интерес представляет соединение нелинейных, динамических и открытых систем. Речь идет о системах, имеющих выход и вход, т. е. обменивающихся с окружающей средой потоками энтропии (энергии, вещества, информации), благодаря чему система оказывается выведенной из состояния термодинамического равновесия. Система становится неравновесной, в ней происходят необратимые процессы, которые могут самопроизвольно протекать только в одном определенном направлении. Нелинейность означает, что чем интенсивней распространяющиеся через систему потоки энтропии, тем в большей мере они изменяют параметры системы. Поэтому динамику системы описывают нелинейные модели, например, нелинейные дифференциальные уравнения. Они имеют не одно, а несколько возможных решений, что соответствует нескольким направлениям эволюции системы. Изменение параметров системы способно вызывать ветвление пути эволюции, т. е. бифуркацию. Система является иерархией подсистем, образующих целостность, и протекающие процессы имеют кооперативный (коллективный) характер. К числу названных систем относятся самые разнообразные: живая клетка, организм, город, лазер, популяция животных, человеческое общество, государство и социум и т. п.

Хаос может выступать в роли конструктивного начала, когда движение системы неустойчиво, т. е. когда малые воздействия способны перевести ее в другое макроскопическое состояние, либо когда система застигнута вблизи точки бифуркации и флуктуация параметра системы обуславливает выбор ее движения по одному из возможных путей эволюции, что сопровождается или разрушением порядка, или переходом к новому упорядоченному состоянию [138]. Во многих случаях бывает трудно провести границу между такими понятиями, как «хаос» и «порядок». Какой бы смысл мы ни вкладывали в эти термины, ясно, что в некоторых случаях последовательность бифуркаций приводит к необратимой эволюции, а детерминированность порождает все большую случайность. В химии порядок и хаос связаны между собой сложными

отношениями: упорядоченные колебательные режимы чередуются с хаотическими. Примером такой перемежаемости может служить известная реакция Белоусова–Жаботинского.

Построением математических и компьютерных моделей процессов в системах любой природы, в том числе и нелинейных, занимается возникшая в прошлом веке наука синергетика. Ее удел — изучение условий, механизмов, типов переходов структуры, выяснение свойств структуры и хаоса, их связи с процедурами обработки информации, возможность управления сложными системами посредством стимулирования оптимальных процессов самоорганизации и др. Если, например, подводимый к системе поток энергии превышает некоторое пороговое значение, при котором компенсируются потери энергии в системе, в ней образуются пространственно-временные структуры, т. е. происходит самоорганизация. Так происходит в лазере: если подводимая к лазерному веществу энергия некачки мала, его атомы испускают свет несогласованно, создавая излучение, характеристики которого изменяются хаотически. Достижение порогового значения приводит — скачком — к возникновению упорядоченной структуры, т. е. волны когерентного излучения с постоянными характеристиками. Иначе говоря, имеет место переход хаос → структура. Дальнейший рост подводимой к лазерному веществу энергии при условии сильных ее потерь способен вызвать переход структура → хаос. Существенно, что такой хаос, называемый динамическим или детерминированным, структурирен, т. е. обладает той или иной степенью упорядоченности.

Математическая модель динамической системы считается заданной, если введены параметры (координаты) системы, определяющие однозначно ее состояние, и указан эволюционный оператор, позволяющий решать задачу определения изменения состояния во времени.

Описывать эволюцию динамической системы во времени можно по-разному, в зависимости от того, какой аспект ее эволюции представляет интерес для исследователя. Если интерес представляет конфигурация системы, ее положение в евклидовом пространстве или состав, принято пользоваться конфигурационным пространством, в котором каждая точка описывает какую-то конфигурацию системы. Но для описания эволюции системы во времени содержащейся в конфигурационном пространстве информации недостаточно.

Для определения изменения динамической системы необходимо указать объект, допускающий описание состояния заданием величин x_1, x_2, \dots, x_N в некоторый момент времени $t = t_0$. Величины x_i могут принимать произвольные значения, причем двум различным наборам величин $\{x_i\}$ и $\{x'_i\}$ отвечают два строго разных состояния. Закон эволюции динамической системы во времени записывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N); \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (4.1)$$

Если рассматривать величины x_1, x_2, \dots, x_N как координаты точки x в N -мерном пространстве, то получается наглядное геометрическое представление состояния динамической системы в виде этой точки. Ее обычно называют фазовой точкой, а пространство состояний — фазовым пространством

динамической системы. Изменению состояния системы во времени (эволюции системы) отвечает движение фазовой точки в фазовом пространстве вдоль некоторой линии, которая называется фазовой траекторией. При этом далеко не всегда движение точки в фазовом пространстве отвечает ее движению в трехмерном евклидовом пространстве. Очень редко N -мерное фазовое пространство динамической системы может оказаться евклидовым, и будет наблюдаться соответствие между всеми возможными состояниями системы и точками евклидова пространства.

Важными понятиями являются «степень свободы системы» и «число степеней свободы». Под степенью свободы принято понимать независимую координату, связанную с описывающим систему параметром, а под числом степеней свободы — наименьшее число независимых координат, необходимых и достаточных для однозначного определения состояния системы. Каждому состоянию $x(t_0)$ в фазовом пространстве ставится в соответствие то единственное состояние $x(t)$ для $t > t_0$, в которое за время $(t - t_0)$ переместится фазовая точка, движущаяся в соответствии с функцией (4.1), принимающей в этом случае следующий вид:

$$x = F(x). \quad (4.2)$$

Тогда

$$x(t) = T_t x(t_0),$$

где T_t — оператор отображения фазового пространства на себя. Это означает, что, изменяя начальные условия в момент времени, равный нулю, мы меняем эволюционную фазовую траекторию точки.

В качестве примера рассмотрим тигель с расплавом, находящийся в неподвижном состоянии и в евклидовом пространстве не перемещающийся. Под действием различных причин он будет охлаждаться, его температура медленно падать (возьмем ее за первую фазовую координату). Будем добавлять в раствор какую-нибудь примесь, причем не монотонно, отчего ее концентрация будет тоже меняться не монотонно — это вторая фазовая координата. По другому закону будем добавлять вторую примесь — это третья фазовая координата. Их мы можем изобразить на графике в евклидовом пространстве. А теперь начнем облучать систему модулированным лазерным излучением, меняющим конфигурацию и количество кластеров в жидкой фазе, — это будет четвертая координата, но ее мы на графике уже изобразить не сможем. Возможно только дать математическое описание этой четырехмерной системы. Далее мы точно так же можем вводить различные физические воздействия и факторы и, соответственно, фазовые координаты. Но наглядно мы можем описать эволюцию в фазовом (неевклидовом) пространстве только трехмерной системы. Для описания четырех переменных евклидово пространство, с помощью которого хотелось бы описать фазовое пространство, бессильно.

Еще пример. Рассмотрим эволюцию во времени некоей открытой абстрактной системы, эволюционирующей во времени и в самом общем случае движущейся в трехмерном евклидовом пространстве и попутно обменивающейся с внешней средой веществом, энергией и информацией (рис. 4.2). По

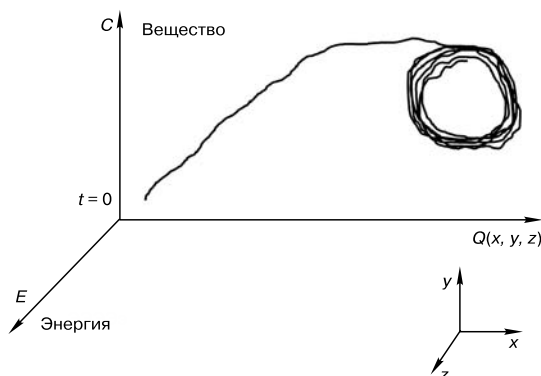


Рис. 4.2. Эволюция системы в фазовом пространстве

оси абсцисс x будем откладывать изменение во времени пространственных координат системы в евклидовом пространстве и обозначим изменение во времени через Q , где одна точка на фазовой оси обозначает совокупность трехмерных евклидовых координат для данной системы в данный момент времени. По оси ординат y в общем виде обозначим изменение какой-либо другой характеристики системы — допустим количества вещества C , которым система обменивается с окружающим миром. Тогда по оси z можем отложить либо изменение энергии системы E , что мы и сделали, либо информации, что мы не сделали, так как для информации в трехмерном фазовом пространстве места не осталось. Для любой нормальной системы игнорирование информационного обмена может быть катастрофичным точно так же, как игнорирование обмена веществом или энергией. Из этого следует весьма печальный вывод, что для описания системы даже в самом общем виде не хватает трехкоординатной евклидовой сетки, а оперировать с большим числом координат в евклидовом пространстве мы не умеем. Поэтому реальную полноценную нелинейную открытую систему даже в самом общем виде наглядно описать невозможно, а только с помощью математических уравнений.

Рассмотрим далее наш график. Эволюция системы началась для нас с временной точки $t = 0$, но, поскольку система уже располагалась в пространстве и имела в своем составе какое-то вещество, обладала какой-то энергией и информацией, то развитие системы (эволюция) пойдет не из начала координат. В каждый последующий момент времени за счет обмена с внешней средой, веществом и энергией система будет перемещаться в фазовом пространстве (и в евклидовом тоже, но лишь как составляющей фазового, т. е. каждая новая совокупность всех трех координат в евклидовом пространстве в фазовом пространстве будет отображаться одной точкой, но учет евклидова пространства автоматически делает фазовое пространство континуальным, т. е. непрерывным).

Эволюция во времени большинства систем приводит к тому, что фазовая траектория начинает эволюционировать вокруг некоей области притяжения, называемой аттрактором. Если траектория при $t \rightarrow \infty$ будет иметь такую фигу-

ру, ни разу не пересекаясь сама с собой, то такой аттрактор будет именоваться странным.

Для простоты понимания представим фазовое пространство в виде двух-координатного евклидова, например река течет и впадает в озеро. Будем бросать в реку теннисный мячик и отслеживать его перемещение. От того, как мы его бросим (начальные условия), будут зависеть траектории его движения в фазовом пространстве (речке) будут разными, т. е. эволюция системы, подчиняясь определенным закономерностям, будет происходить по-разному, в зависимости от начальных условий. Например, за берег мячик не выскочит. Попад в озеро, берега которого являются границей аттрактора, мячик будет всю оставшуюся жизнь перемещаться по озеру, описывая динамические траектории, как на нашем рисунке, но за пределы озера так и не выскочит. Берега озера мы можем трактовать как границы аттрактора. Точно так же в любом фазовом пространстве ведет себя любая динамическая система, важно только понять, что является берегами озера и речки, и как кинули мячик.

По энергетическому признаку динамические системы классифицируются на консервативные и неконсервативные. Консервативные системы характеризуются неизменным во времени запасом энергии. В механике их называют гамильтоновыми. Для консервативных систем с n степенями свободы определяется гамильтониан системы, который полностью характеризует динамическую природу системы и с физической точки зрения в большинстве случаев представляет собой ее полную энергию. Эволюция во времени консервативных систем описывается уравнениями механики Гамильтона. Движение изображающих точек в фазовом пространстве в данном случае можно интерпретировать как стационарное течение несжимаемой жидкости, подчиняющееся уравнению непрерывности. Отсюда следует, что элемент фазового объема в консервативных системах не изменяется во времени.

Динамические системы с изменяющимся во времени запасом энергии являются неконсервативными. Системы, в которых энергия уменьшается во времени ввиду наличия, например, трения или рассеяния, называются диссипативными. А вот для систем, энергия которых нарастает со временем, не найдено красивого и изысканного названия, и их называют системами с отрицательным трением или отрицательной диссипацией. Принципиальной особенностью диссипативных систем является зависимость элемента фазового объема от времени. В системах с поглощением энергии фазовый объем во времени уменьшается, в системах с отрицательным трением — увеличивается, поэтому в диссипативных нелинейных системах могут существовать изолированные траектории, предельные для начальных состояний из некоторой области притяжений.

Динамические системы называются автономными, если они не подвержены действию внешних сил, переменных во времени. Уравнения автономных систем явной зависимости от времени не содержат. Та или иная форма воздействия на систему делает ее неавтономной и приводит к явной зависимости уравнений от времени.

Большинство реальных колебательных систем в физике, радиофизике, биологии, химии и других областях знаний являются неконсервативными. Сре-

ди них выделяется особый класс так называемых автоколебательных систем, которые принципиально неконсервативны и нелинейны. Автоколебательной называют динамическую систему, преобразующую энергию источника в энергию незатухающих колебаний, причем основные характеристики колебаний (амплитуда, частота, форма колебаний и т. д.) определяются параметрами системы и в определенных пределах не зависят от выбора исходного начального состояния. Введение диссипации энергии в колебательную систему приводит к качественной перестройке структуры фазового портрета, но стационарные незатухающие колебания в линейных диссипативных системах невозможны, так как нет условий для поддержания колебаний: энергия, расходуемая на преодоление сил трения, не восполняется. Поэтому в линейных диссипативных системах наблюдаются только переходные затухающие колебательные процессы и в принципе невозможны установившиеся автоколебания.

Реакция динамической системы на малое возмущение определяется ее состоянием, и в одних случаях возмущающие факторы влияют на режим функционирования системы незначительно, а в других — приводят к резкому отличию характера возмущенного движения по сравнению с исходным. В первом случае состояние системы устойчиво, во втором — нет.

Математическое описание большинства интересных физических задач сводится к дифференциальным уравнениям, зависящим от параметров. Изменение параметра может вызвать потерю режимом движения устойчивости и переход системы в другое состояние. Это явление и называется бифуркацией, а значение параметра, при котором оно происходит, — точкой бифуркации. Особо интересны такие бифуркации, в результате которых при прохождении точки бифуркации в системе возникают новые устойчивые режимы движения.

Иерархия смены одних устойчивых состояний системы другими с изменением управляющих параметров вызывает последовательность фазовых переходов от одних структурно устойчивых режимов к другим и осуществляется через переходное состояние в точке бифуркации. Таким образом, с точки зрения нелинейной динамики, не только история и исторические процессы не имеют сослагательного наклонения, но и большинство физических и космологических процессов тоже.

4.2. Диссипативные системы. Бифуркации

Другой важной особенностью наномира является открытость всех его систем и объектов. С точки зрения особенностей взаимодействия с внешней средой, все системы (от маленького вируса до гигантской звездной системы) делятся на открытые и закрытые, но деление это в некотором смысле условно, потому что в природе не существует абсолютно закрытой системы, а закрытость любой системы определяется вносимыми нами ограничениями. Открытая система обменивается с внешней средой веществом, энергией и информацией, вследствие чего в ней происходят различные процессы, изменяющие ее состояние во времени. Такая система, во-первых, находится в положении, далеком от равновесия, поскольку обмен веществом, энергией и информацией с внешней средой все время изменяет ее состояние, и она просто не успевает

должным образом отрелаксировать. Во-вторых, она эволюционирует во времени, процессы, в ней происходящие, необратимы, причем в зависимости от изменения начальных параметров системы ее эволюция может протекать различным образом. Закрытая система не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом, ни информацией и пребывает в состоянии равновесия и покоя. Если вывести каким-либо образом закрытую систему из положения равновесия путем внешнего воздействия, то через некоторое время за счет релаксационных процессов равновесие в системе восстановится.

Классическая физика и все ее производные в основном оперируют с закрытыми системами. Если на такую систему подается какое-то возмущение, то рассматривают только два состояния: до возмущения и после него, когда система приходит в равновесие. Переходный процесс из рассмотрения исключается. Пример истинной закрытой системы отыскать практически невозможно, если не рассматривать (и то с большой натяжкой) всю Вселенную, поэтому приходится оговаривать: с какими приближениями, упрощениями и допущениями систему можно считать закрытой. Происходящие в закрытой системе процессы обратимы во времени, соответственно для их описания используются уравнения с обратимостью решений. Биологические системы принципиально не могут быть закрытыми, они эволюционируют с уменьшением энтропии до момента прекращения своего существования и с ее увеличением после наступления этого факта. Переход к изучению открытых систем означает ломку сложившихся научных стереотипов. Поскольку происходящие в открытых системах процессы необратимы во времени, для них непригоден принцип временной инвариантности. Они развиваются (эволюционируют во времени), подчиняясь законам эволюции. Как принято теперь говорить, в таких системах присутствует «стрела времени», что подчеркивает необратимость происходящих в них процессов. Это понятие было введено И. Р. Пригожиным: «...везде мы наблюдаем стрелу времени: будь это в биологии, космологии или в нашей собственной жизни. Стрела времени существует, и она связана с необратимой последовательностью событий» [21].

Особый интерес представляют динамические системы. Под динамической системой понимают любой объект или процесс, состояние которого однозначно определено совокупностью некоторых величин в данный момент времени, и задан оператор, описывающий эволюцию начального состояния во времени. Это система любой природы (физической, химической, биологической и даже социальной или экономической), состояние которой изменяется во времени дискретно или непрерывно.

Понятие динамической системы, первоначально возникшее как обобщение понятия системы механической природы, при таком определении существенно расширяется. Динамические системы — это механические, физические, химические и биологические объекты, вычислительные процессы и процессы преобразования информации, совершаемые в соответствии с конкретными алгоритмами. Описание динамических систем в смысле задания оператора эволюции также допускает большое разнообразие. Оно осуществляется с помощью дифференциальных уравнений, дискретных отображений, с помощью теории графов, теории марковских цепей и т. д. Выбор способа

описания задает конкретный вид математической модели соответствующей динамической системы.

До работ А. Пуанкаре считалось, что все динамические системы похожи друг на друга и могут анализироваться с помощью математического аппарата интегрального и дифференциального исчисления (математического анализа). Поэтому, когда Пуанкаре открыл неинтегрируемость целого класса систем, это было настоящим шоком. Сам Пуанкаре называл их отвратительными и кошмарными. Оказалось, что таких систем множество (например, траектория броуновского движения частицы). В этом случае аппарат дифференциальных уравнений становится непригодным, и необходимо переходить к вероятностным (стохастическим) методам исследования. В силу открытия свойства неинтегрируемости некоторые положения классической динамики оказались несостоятельными. Согласно положениям классической термодинамики, неравновесное (характеризующееся возрастанием энтропии) состояние замкнутой системы является конечным пунктом всякой эволюции. Создавая неклассическую термодинамику [223], Пригожин доказал, что существуют структуры, в которых возрастание энтропии может быть компенсировано ее оттоком в окружающую среду. Такие структуры получили название «диссипативных». На этой основе появилось новое научное направление — синергетика.

Работами исследователей школы Пригожина было доказано, что на основе нелинейных эффектов упорядоченность какой-либо определенной системы со временем может не уменьшаться, а возрастать, причем в некоторых явлениях мертвой природы, явлениях биологической природы и общества именно нелинейность преобладает над линейностью. В противоположность классической науке синергетика доказывает, что переход к устойчивому состоянию может происходить лишь через неустойчивое состояние, а переход к упорядоченности — через неупорядоченность. Чтобы в рамках одного и того же вещественного субстрата появились какие-то новые структуры, отвечающие критерию организованности, система должна пройти через состояние неупорядоченности (хаоса). Только освободившись от элементов старой структуры, можно построить новую систему — новую упорядоченность. При этом качественная определенность новой системы складывается случайным и только случайным образом, так что далеко не факт, что новая упорядоченность будет более высокоорганизованной, чем прежняя.

Чтобы соответствующим образом отобразить случайный характер перехода от беспорядка к порядку, в теории диссипативных структур вводится понятие бифуркации (от лат. *bifurcus* — двузубый). В любой системе имеют место флуктуации, связанные со сбоями в функционировании ее элементов, с поломками в структурных образованиях. Флуктуации (от лат. *fluctus* — бурлящий) необходимы и присутствуют в любой системе, но вместе с тем их появление означает нарушение в способе существования системы: отклонение от статистически среднего.

Достигая некоторого критического значения, флуктуации становятся источником бифуркации, коренной ломки предшествующего состояния, когда случайные и несогласованные микроскопические изменения полностью охватывают весь объем системы. Неконтролируемость флуктуации означает воз-

никновение лишь случайной коррелируемости состояний. В биологических системах одни флуктуации происходят быстрее, другие — медленнее. Оказалось, что флуктуация, задержавшаяся чуть дольше других, может вступить в согласованное движение с другими такими же флуктуациями, и тогда возникает неслучайная коррелируемость состояний, что порождает устойчивый макроскопический режим. Его появление равносильно «выбору» ветви, которой будет следовать система по ходу дальнейшей эволюции. На макроуровне вступает в действие принцип подчинения. Согласованное движение микроизменений образует крупномасштабное движение, которое захватывает весь объем системы, подчиняет себе все ранее родившиеся флуктуации. Таким образом, медленно эволюционирующий макроскопический режим становится доминирующим в системе. За счет принципа подчинения обеспечивается перерастание несогласованных микроизменений в согласованное, когерентное движение элементов на макроуровне.

Сама возможность выбора свидетельствует о потенциальном разнообразии путей развития системы, о наличии скрытых в ней возможностях, которые могут реализоваться прямо противоположным образом: и в сторону перманентного разрушения упорядоченности, и в сторону ее нарастания. Эта «вилка» между двумя взаимоисключающими друг друга направлениями развития и дает название всему процессу перестройки господствующего ранее (предшествующего) состояния: бифуркация — это расщепление исходного состояния, при котором его противоположные направления развития процесса реализуются неодинаково: одно возникает актуально, а другое погружается в виртуальное бытие.

С физической точки зрения, точка бифуркации это критическое значение порога устойчивости термодинамической ветви, точка ветвления путей эволюции открытой нелинейной системы. В общем виде это показано на рис. 4.3, где по оси абсцисс отложены некоторые временные промежутки, а по оси ординат изменение какой-либо характеристики системы. С точки зрения математики, бифуркация означает ветвление решений нелинейного дифференциального уравнения, а выбор решения определяется вероятностью. Таким образом, вероятность обнаруживается через бифуркацию, потому что изначально неизвестно, по какой ветви будет развиваться система.

Бифуркационные диаграммы, описывающие эволюцию нелинейной системы, показывают: поведение системы по мере эволюции все более становится непредсказуемым; чем сложнее система, тем быстрее происходит переход в область недетерминированного поведения; чем продолжительнее процесс, тем более жестким требованиям должно удовлетворять исходное состояние системы.

Степень неравновесности системы, которая по существу является движущей силой твердофазной реакции, влияет не только на скорость ее протекания, но и на ее механизм, а также на формирование конечного продукта.

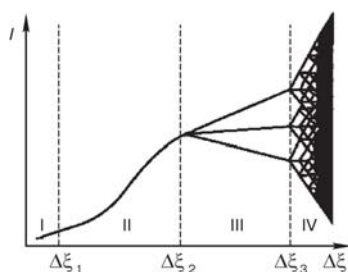


Рис. 4.3. Бифуркационная диаграмма

Например, для детерминирования направления эволюции оксидной системы можно использовать темплаты в виде совершенных кристаллов конечных оксидов и обеспечить условия, обеспечивающие эпитаксиальный рост пленок (подложка с минимальным рассогласованием структуры) [121].

Неравновесные фазовые переходы отличаются тем, что новое состояние достижимо и устойчиво только благодаря постоянному подводу энергии за счет ее непрерывного рассеяния (диссипации). Эта ситуация очень далека от равновесия.

Неравновесная термодинамика является обобщением классической. В свете развития неравновесной термодинамики стало ясно, что локальное уменьшение энтропии при образовании диссипативных структур компенсируется ее повышением в окружающей среде за счет передачи ей энтропии, произведенной в системе. С ростом потока энергии, компенсирующего диссипацию, вновь возникающие структуры становятся все более сложными. Кроме того, при изменении внешних параметров (температуры, размеров системы, веса, возраста) те же элементы складываются в непредсказуемые конфигурации.

Энтропия с точки зрения теории диссипативных систем есть мера недостатка информации в системе. Как это понимать? Возрастание энтропии приводит к увеличению хаоса в системе. Соответственно, понижение энтропии ведет к увеличению в системе порядка, повышению ее структурной организации, что адекватно повышению содержащейся в системе структурной информации. Возрастание энтропии отражает хаотические свойства динамики, лежащие в основе явления производства энтропии вдали от точки равновесия, и ведет к бифуркации. При переходе к изучению все более сложных систем именно структурные, информационные аспекты их поведения и развития выступают на первый план, а динамика создает лишь основу для информационного развития.

Интересный пример характеристики эволюции системы приводится в курсе [126]. В качестве эволюционирующей системы рассматривается обыкновенный домашний кот. В качестве

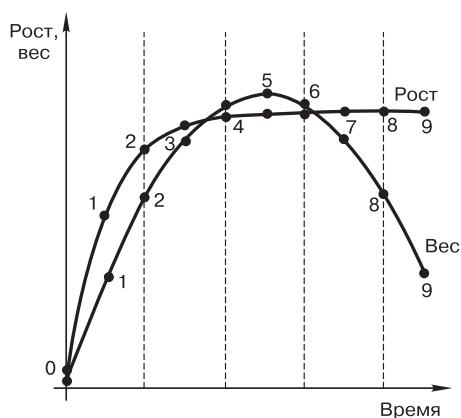


Рис. 4.4. Эволюция системы «Домашний кот»

переменных величин, характеризующих эту систему, выбраны «рост кота» и «вес кота». Изменение этих переменных с течением времени изображено на рис. 4.4. Сначала, будучи котенком, кот имеет маленький рост и маленький вес (точка 0). Затем, по мере развития и эволюции кота, рост и вес увеличиваются (точки 1–4 на графиках роста и веса), кот достигает пика эволюции — расцвета сил (точка 5). После этого рост кота уже не изменяется, а вот вес уменьшается, что связано с его старением и дряхлением (точки 6–9). Если же отложить по одной оси рост, а по

другой — вес кота, то каждая точка на плоскости (рост; вес) будет однозначно характеризовать состояние системы «домашний кот» в фазовой плоскости. При увеличении переменных величин, характеризующих состояние системы, фазовая плоскость превратилась бы в фазовое пространство [126].

Нелинейная термодинамика хорошо сочетается с химической кинетикой. (в свое время на основе классических работ Б. П. Белоусова и А. М. Жаботинского были поставлены уникальные эксперименты). На уровне химической организации материи вновь обнаруживает себя принцип когерентности флуктуации при становлении нового целого. Этот феномен поведения химической реакции был зафиксирован Белоусовым и Жаботинским в форме тезиса: «Пространственные, временные и пространственно-временные структуры в органическом и неорганическом мире возникают как проявление коллективных колебаний через флуктуации, их взаимодействие и отбор тех из них, которые обладают наибольшим временем релаксации» [9]. Крупномасштабная флуктуация ведет себя как единое макроскопическое целое, несмотря на то что взаимодействия между диссоциированными элементами носят короткодействующий характер, несоизмеримый по своим масштабам с глобальными масштабами корреляции в пределах развивающейся флуктуации. Возникшие на этой основе устойчивые состояния диссипативных структур, раз возникнув, удерживаются, невзирая на большие внешние воздействия.

4.3. Поверхностные, межфазные и граничные особенности объектов наномира

Важнейшей особенностью объектов наномира является колоссально возросшая роль процессов и явлений, происходящих в поверхностном слое, на межфазных границах многофазных объектов, например на границах нанобъектов. Доля атомов нанобъекта, находящихся в поверхностном или межфазном слое, не только сравнима с долей атомов, находящихся в объеме, но зачастую и превосходит ее.

Если рассматриваемая система состоит из двух соприкасающихся объемных однородных частей в различных состояниях, то можно говорить о двух фазах вещества. На поверхности, как и в объеме твердого тела, процессы протекают в сторону установления термодинамического равновесия, в котором направленное перемещение атомов отсутствует, т. е. в сторону образования фазы, в данном случае — поверхностной, находящейся в состоянии равновесия с объемной фазой. Поверхностная фаза — чрезвычайно тонкий слой (порядка единиц ангстремов), который существует в состоянии термодинамической устойчивости с объемом и обладает своей электронной и кристаллической структурами и свойствами, отличными от свойств объемных материалов и атомов адсорбата и подложки. Поверхностной фазе, как и объемной, присущи области температурной и концентрационной устойчивости. В целом можно сказать, что поверхностная фаза — это новое вещество, хотя и состоящее из тех же атомов, что и объемное, но обладающее другими характеристиками [61].

Поскольку свойства наноразмерных частиц во многом определяются поверхностными эффектами, свойства массивного объекта, состоящего из конгломерата наночастиц, будут определяться эффектами, возникающими на границах наночастиц. Если рассматривать поверхность наночастицы как особую фазу, то речь идет о межфазных слоях, интерес к которым возник далеко не сегодня. Одну из первых моделей межфазного слоя предложил Пород в начале 50-х гг. прошлого века [224, 225]. В ней постулируется наличие в гетерогенной системе микрообластей с резкими межфазными границами и, соответственно, с различной электронной плотностью. В связи с расхождением выведенных Породом соотношений с экспериментом была предложена линейно градиентная модель межфазного слоя, в рамках которой предполагалось изменение плотности ρ при переходе от одного микрофазового объекта к другому в соответствии с выражением:

$$\rho(x) = 1 - \frac{x}{h}, \quad (4.3)$$

где h — толщина межфазного слоя. Дальнейшим развитием моделей распределения электронной плотности на межфазных границах явилась модель Руланда [226, 227] с последующими модификациями и добавлениями. Наличие в реальных нанокompозитных системах переходных зон между фазами с различной электронной плотностью приводит к систематическим отклонениям и флуктуациям. В рамках модифицированной модели Руланда градиент плотности в межфазном слое имеет сигмоидный характер и задается выражением:

$$\rho(x) = \rho_0 [1 - \operatorname{erf}(x/\sigma)], \quad (4.4)$$

где ρ_0 — распределение электронной плотности в модели для резких межфазных границ Порода; σ — дисперсия функции $\rho(x)$, связанная с толщиной переходного межфазного слоя h соотношением $h = \sqrt{12\sigma}$. Информацию о распределении электронной плотности по толщине межфазного слоя, окружающего наночастицу, можно получать с помощью метода рентгеновского малоуглового рассеяния, интенсивность которого и представляет собой степенную функцию. Для наночастиц с предельно гладкой поверхностью (интенсивность $\sim u^{-4}$) выполняется закон Порода, а для наночастиц с предельно грубой и шероховатой поверхностью будет выполняться зависимость $\sim u^{-3}$.

С уменьшением размера наночастицы растет соотношение числа атомов, находящихся на поверхности к числу атомов в объеме наночастицы. За счет роста числа атомов, образующих поверхностную фазу, меняются многие свойства наночастиц по сравнению с микрочастицами. Поскольку поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла, то уменьшение размеров наночастицы ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, соответственно, к снижению температуры плавления нанокристалла. С уменьшением размера наночастиц растет концентрация вакансий в нанокристалле, уменьшаются температуры полиморфных превращений и параметры решетки, увеличиваются сжимаемость и растворимость. Свойства отдельно взятых наночастиц в значительной степени определяют вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром d

и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя в общем объеме частицы будет определяться соотношением:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{\pi d^3}{6} - \frac{\pi(d-2\delta)^3}{6}}{\frac{\pi d^3}{6}} \approx 6 \frac{\delta}{d}. \quad (4.5)$$

При толщине поверхностного слоя δ , равной 0,5–1,5 нм (3–4 атомных моно-слоя), и среднем размере нанокристалла порядка 10–20 нм на поверхностный слой уже приходится до 50% всего вещества наночастицы. Такая высокоразвитая поверхность наночастиц значительно увеличивает их реакционную способность, что, в свою очередь, затрудняет их изучение.

Важной проблемой является выявление закономерностей образования наномасштабных твердых фаз в процессах кристаллизации. При взаимодействии атомов в газовой и жидкой фазах или при соударении с поверхностью на первом этапе образуются небольшие кластеры, которые затем могут укрупняться и превращаться в нанокристалл. Этот процесс схож с образованием наноразмерных пленок на подложке по механизмам Фольмера–Вебера, Франка–ван-дер-Мерве и Странского–Крастанова. В жидкой фазе такие образования сопровождаются кристаллизацией и ведут к формированию твердой фазы. Пока представления о том, какое количество атомов достаточно для самопроизвольного образования нанозародыша, развиты слабо. Нужно учитывать и природу поверхности, на которой образуется нанозародыш, и форму наночастицы, и различные другие факторы.

Кинетика зарождения и роста тонких пленок не только определяется параметрами процесса конденсации, но и зависит от реальной структуры кристаллической подложки. Процесс зарождения кластеров протекает в основном на вакансиях, выходах дислокаций на поверхность, примесных атомах, ступенях и пр. Однако при определенных условиях возможно зарождение и образование малоатомных кластеров на бездефектных участках подложки, при повышении температуры подложки и увеличении подвижности атомов возрастает и роль дефектов в процессе образования кластеров. Другой особенностью при создании нанозлементов является характерная зависимость функциональных свойств от геометрических размеров. При переходе к наноразмерам происходит изменение физико-химических свойств основных материалов. В частности, наблюдается изменение среднего координационного числа атомов в кристаллических наноструктурах в зависимости от их линейных размеров, при его увеличении диэлектрики переходят в металлическое состояние. Возможно (по крайней мере, теоретически) также существование структур, находящихся в расплавленном состоянии при любой температуре.

Уменьшение размеров нанокластеров, образующих наноструктуру, приводит к появлению большого количества межфазных границ с избыточной энергией. Это демпфирует колебания и сказывается на улучшении антиколебательных свойств. Замечательным свойством наноструктур является их сверхпластичность. Длина образцов наноматериалов при растяжении может увеличиваться в десятки раз. Впервые это явление было обнаружено при

растяжении сплава Sn–B, когда образец удлинялся более чем в 20 раз. Металлические наноструктуры и наноструктуры из сплавов металлов позволяют получать сверхпластичные материалы при температурах гораздо ниже температуры плавления. Так, для Ni и Ni_3Al низкотемпературная сверхпластичность наблюдается при температурах 470 и 450 °C соответственно, что почти втрое меньше температуры плавления. Большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения представляет сверхпластичность оксидов и керамики. В целом, сверхпластичность позволяет достигать высокой точности размеров керамических изделий сложной формы, например с внутренними поверхностями и меняющейся кривизной. Перевод материала в наноструктурированное состояние должен приводить к возникновению сверхпластичности, возрастающей при наличии прослоек аморфной фазы и разориентирования границ нанокристаллических зерен. Сверхпластичность керамики проявляется при размерах зерен менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться при повышении температуры. В двухфазных наносистемах рост кластеров одной фазы подавляется за счет присутствия другой фазы.

Высокую прочность и сверхпластичность можно объяснить, используя экстремальную зависимость плотности дефектов и избыточной энергии от размера кластера. Действительно, у наносистем, построенных из малых кластеров с размером менее 10 нм, дефекты и дислокации немногочисленны, и такие системы демонстрируют рекордную прочность. В то же время у наносистем, построенных из кластеров промежуточных размеров ($10 < d < 100$ нм), число дефектов максимально, что обеспечивает их рекордную пластичность. Таким образом, для получения сверхтвердых материалов следует использовать наносистемы, сформированные из нанокластеров с $d < 10$ нм, а для сверхпластичных — наносистемы из нанокластеров с $10 < d < 100$ нм [228].

Температура плавления вещества всегда считалась одной из основополагающих констант, однако в наномире наблюдается ее сильная зависимость от размера частицы. С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а есть сообщения, что для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340 К, к частицам размером в 2 нм температура плавления уменьшается на 1000 градусов.

С температурой плавления связан переход из твердой фазы в жидкую. При этой температуре кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием жидкости, в котором возможен только ближний порядок. Сильное снижение температуры плавления с размером частиц металла может отражаться на их активности и селективности, что и обнаружено для наноразмерных частиц золота. Золото ранее не использовалось в катализе, однако на его наночастицах осуществлен ряд химических превращений.

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет взаимосвязь между температурой плавления наночастицы и ее размером. В системе, представляющей собой твердую сферическую изотропную частицу, находящуюся в своем расплаве, можно выделить две фазы — жидкую фазу и конденсированное вещество, разделенные поверхностью. В этой системе существуют три подсистемы: конденсированная фаза, окружающий ее расплав

и поверхность раздела фаз. В условиях равновесия суммарное изменение энергии этих подсистем равно нулю, для чего необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, а давление в конденсированной фазе (p_1) превышало давление в расплаве (p_2) на величину $2\sigma/r$ (давление Лапласа), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$(p_1 - p_2) = \frac{2\sigma}{r}. \quad (4.6)$$

С учетом равенства химических потенциалов твердой и жидких фаз можно получить известную формулу Томсона [229], описывающую зависимость температуры плавления частицы $T_m(r)$ от ее радиуса r :

$$\frac{T_m(r) - T_m}{T_m} = - \left(\frac{v}{L} \right) \left(\frac{2\sigma}{r} \right), \quad (4.7)$$

где T_m и L — температура и теплота плавления массивного твердого тела, v — объем 1 г вещества, т. е. величина, обратная плотности. Формула Томсона предсказывает универсальное понижение температуры плавления частиц при уменьшении их размера. Применительно к системе частица–расплав эта формула противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как, согласно этой формуле, при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появится расплав массивного твердого тела. Иначе говоря, любая частица конечного размера должна иметь более низкую температуру плавления, чем массивное тело; ясно, что в этом случае реально наблюдаемое равновесие кристалла с жидкостью становится невозможным. Несостоятельность формулы Томсона обусловлена сделанным при ее выводе предположением о постоянстве объема системы твердое тело–расплав и независимости друг от друга изменений объема и массы фаз.

С точки зрения термодинамики, переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействия жидкое–твердое и изменяющим энергию системы. Известны две феноменологические модели: в одной рассматривается равновесие в системе, образованной твердой частицей и жидкой той же массы, и их насыщенным паром, а во второй постулируется предварительное существование жидкого слоя вокруг твердой частицы и равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Обе модели согласуются с экспериментальными данными.

Существует также модель Линдемана, согласно которой кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов δ в кристалле становится больше внутриаомных расстояний a : $\delta/a \geq \text{const}$. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний, которые при некоторой температуре становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку, и твердое тело начинает плавиться [230, 231]. То же самое наблюдается и для аморфных тел, у которых нет кристаллической, да и вообще устоявшейся

структуры. Поскольку атомы поверхности связаны слабее, в реальных условиях это может вызвать у них колебания с существенно большей амплитудой, чем у внутриобъемных атомов. В сферических наночастицах размером 3 нм доля поверхностных атомов уже 50%, что сильно влияет на критерий Линдемана. В качестве оценочного можно использовать уравнение:

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp \left[-(a-1) \left(\frac{r}{3h} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (4.8)$$

где $T_m(r)$ и $T_m(\infty)$ — температуры плавления наноразмерной частицы сферической формы радиусом r и объемного материала в градусах Кельвина, h — высота монослоя атомов в кристаллической структуре. Уравнение применимо и для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размеров частицы, если $a < 1$. Это реализуется, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме, например, при сильном взаимодействии атомов, расположенных на поверхности с материалом матрицы. Некоторые наночастицы являются объектами, в которых один металл включен в другой (который можно характеризовать как наноконтейнер). Для них точка плавления может не только понижаться, но и повышаться по сравнению с объемным материалом.

Вследствие того что имеется очень мало аналитических методов, позволяющих производить манипуляции с отдельно взятой наночастицей, большинство экспериментальных данных получено для компактных нанокристаллических объектов и экстраполировано на наночастицу. Кроме того, чтобы избежать методических ошибок при анализе получаемых экспериментальных результатов, необходимо разделять поверхностные (связанные с границами раздела) и объемные (связанные с размером частиц) эффекты. Эта задача далека от полного решения, так как в настоящее время изучение компактных наноматериалов все еще находится на этапе накопления экспериментальных результатов и их осмысления. Уровень теоретического понимания строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже, чем материалов с изолированными наночастицами, поскольку необходимо учитывать межчастичное взаимодействие.

Модели плавления кластеров и других нанообразований предсказывают уменьшение температуры плавления кластера по сравнению с объемным материалом, причем температура плавления не совпадает с температурой замерзания. Существует простая термодинамическая модель, которая к тому же позволяет проследить за изменениями температуры плавления от изолированного кластера до кластера, находящегося в наноструктуре. Эта модель дает понижение точки плавления кластера с уменьшением размера кластера по сравнению с массивным материалом и качественно совпадает с моделью Томсона. Кроме того, необходимо обязательно учитывать, что разность поверхностного натяжения для твердого и жидкого состояний максимальна для изолированного состояния кластера. С учетом поверхностного стабилизирующего слоя (как в коллоидных кластерах или межкластерных взаимодействиях, так и в твердотельных наноструктурах) эта разность может убывать до нуля, что

приведет к близости и даже одинаковости температуры плавления кластера и массивного материала (кластер «вставлен» в твердое тело на манер атома).

Экспериментальные данные свидетельствуют о значительном понижении температуры плавления при переходе в наносостояние для кластеров CdS, организованных в коллоидные кристаллы со слабым межкластерным взаимодействием (от 1650 до 400 K) [232]. Это сопровождается уменьшением параметра решетки, что может быть связано с давлением, вызываемым поверхностным натяжением кластера. Уменьшение температуры плавления было зафиксировано с помощью мессбауэровской спектроскопии для γ -оксида железа [228]. Среди металлов уменьшение температуры плавления кластера было выявлено для Au, Ag, Cu, Al, In, Ga, Sn, Bi, Pb [233]. Совпадение расчетной зависимости с экспериментальными данными (например, для кластеров золота) вплоть до очень малых кластеров, имеющих размер около 1 нм, при термодинамическом подходе позволяет сделать вывод о применимости термодинамики и к малым объектам, что затруднительно сделать в границах самой теории. Следовательно, для описания кластеров порядка 1 нм можно прибегать к термодинамическим соотношениям, предполагающим естественное наличие некоторого ансамбля составляющих единиц [234].

Для нанообразований кристаллической меди были определены величины модуля упругости E и модуля сдвига G при разных температурах отжига, т. е. для наноматериалов, различающихся по размеру кристаллитов. Исходные размеры нанокристаллитов были довольно крупные (200–400 нм) и соответствовали значениям E и G на 10–15% меньше по сравнению с крупнозернистой медью. При температуре отжига 423–456 K наблюдался резкий скачок в увеличении E и G . Для крупных нанокристаллитов меди такое изменение прочностных характеристик связывают с изменением состояния границ нанокластеров. Отжиг приводит к релаксации напряжений на неравновесных межфазных границах. Эти переходы позволяют оценить модули для границ зерен, которые составляют около одной десятой величины для модулей наноматериала при толщине границы порядка нескольких нм [234].

Теплоемкость кластеров определяется фононным спектром и вкладом поверхности. Уменьшение размера кластера должно приводить к низкочастотному обрезанию фононного спектра, увеличению средней частоты колебаний и, как следствие, к уменьшению среднеквадратичных смещений, что может отразиться на уменьшении теплоемкости для кластеров по сравнению с массивным материалом. Однако для нанокластеров определяющим фактором, характеризующим величины среднеквадратичных смещений и атомных колебаний, является поверхность: ее структура, наличие межфазных границ и дефектов. Поскольку поверхность характеризуется увеличением среднеквадратичных смещений атомов по сравнению с объемом, можно предсказать возрастание теплоемкости кластеров в некоторой области температур по сравнению с массивными материалами. В низкотемпературной области следует ожидать проявления квантовых эффектов, которые могут вызывать уменьшение плотности колебательных состояний аналогично квантовому размерному обрезанию длинноволновых фононов в нанокластерах, а также приводить к уменьшению теплоемкости. Высокотемпературная область должна коррелировать с выравниванием особенностей колебаний кластеров и массивного

твердого тела и соответствовать постоянной теплоемкости в согласии с законом Дюлонга–Пти ($C_V = 3R$, где R — молярная газовая постоянная). При очень низких температурах теплоемкость кластера убывает быстрее теплоемкости массивного тела, в результате чего может возникнуть ситуация, когда теплоемкость кластера будет меньше твердотельной. Для нанокластеров вклад поверхности велик, и $C_V \rightarrow \sim T^2$ (для массивных тел $C_V \rightarrow \sim T^3$). Что касается электронной составляющей теплоемкости $C_{эл}$, то для массивных тел характерна пропорциональность $C_{эл} \sim T$, что может выполняться и для кластеров. Однако когда расстояния между электронными уровнями для малых кластеров при низких температурах становятся больше $k_B T$, т. е. проявляются квантовые эффекты, зависимость меняется: $C_{эл} \sim T^2$, и электронная часть теплоемкости кластеров становится меньше теплоемкости массивных тел (как в случае решеточной теплоемкости). Экспериментальные данные по теплоемкости получены для коллоидных кристаллов и для консолидированных наноструктур, они в основном совпадают с оценками теоретических моделей. Так, исследования нанокластеров Ag дали предсказанный квантово-размерный эффект: при $T < 1$ К теплоемкость кластеров становится меньше теплоемкости массивного серебра. С повышением температуры более 1 К теплоемкость кластера растет быстрее и становится больше теплоемкости массивного тела. Теплоемкость нанокластеров свинца, меди, оксида меди превышала теплоемкости массивных тел, причем только в теплоемкости нанокластеров присутствовал член, связанный с T^2 . Температурная зависимость теплоемкости наноструктур с сильно взаимодействующими нанокластерами (полученными, например, консолидацией нанокластеров) подобна такой зависимости у коллоидных кристаллов, поскольку главным фактором увеличения теплоемкости является развитая поверхность и ее влияние на атомную подвижность наноструктуры. Таким образом, на возрастание теплоемкости наноструктур наибольшее влияние оказывает появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное поверхностью кластеров и межфазными границами в наноструктурах. Что же касается термического расширения, то наличие повышенной плотности дефектов и межфазных границ, а также рост теплоемкости для наноструктур позволяют предположить увеличение коэффициентов термического расширения для наноструктур. Коэффициент термического расширения связан с теплоемкостью соотношением Грюнрайзена: $\alpha = AC_V$, $A = \theta_D V d\theta_D/dP$, где θ_D — температура Дебая, V — объем тела, P — давление [234].

Более или менее тщательный анализ имеющихся в литературе формул для температуры плавления дает большое разнообразие значений, причем разница может доходить до 50%. Организация и самоорганизация наночастиц в наноструктуры приводят к изменению интегрального спектра фононов, что должно сказываться на термодинамических и механических свойствах вещества. Если предположить, что плавление вещества происходит, когда амплитуда тепловых колебаний атомов превышает некоторое критическое значение, то для температуры плавления можно получить:

$$T_m = \frac{4\pi(D-2)}{D^2} \frac{m(U^2)C_S^2}{k_B V^{2/3}} \left(N_A \Gamma \left(\frac{D}{2} + 1 \right) \right)^{\frac{2}{D}}, \quad (4.9)$$

где D — фрактальная размерность, m — масса атома, N_A — число Авогадро, C_S — скорость звука, k_B — постоянная Больцмана, Γ — гамма-функция Эйлера, (U^2) — средний квадрат амплитуды колебаний атомов, V — молярный объем. Формула (4.9) представляет собой «фрактальный аналог» известной формулы Линдемана, которая получается из выражения (4.9) при $D = 3$, т. е. когда фрактальная размерность равна евклидовой для трехмерного объекта. Однако выражение (4.9) справедливо только при $D > 2$, и из него следует, что фрактальная структура вещества может оказывать сильное влияние на температуру плавления. Так, малое снижение фрактальной размерности приводит к резкому увеличению степенного множителя с гамма-функцией. В то же время ясно, что снижение фрактальной размерности (по крайней мере, в некотором малом диапазоне) может приводить к уменьшению температуры плавления. Это означает, что в системах с пониженной размерностью должна значительно уменьшаться скорость звука и, возможно, критическая амплитуда тепловых колебаний атомов, определяемая критерием плавления Линдемана. Примечательным является тот факт, что формула (4.9) дает максимум для температуры плавления при фрактальной размерности, близкой к 2 (с точностью до четырех значащих цифр $D = 2,037$) [235].

Кластеры удерживаются вместе различными типами связи с энергией связи от нескольких десятых до нескольких единиц электронвольта, причем различие может быть очень большим. В кластерах гелия ${}^4\text{He}_N$ энергия связи атомов составляет величину $\sim 7,2$ К ($< 10^{-3}$ эВ), а в димере ${}^4\text{He}_2$ — лишь $\sim 1,1$ мК ($< < 10^{-7}$ эВ), в то время как энергия связи атомов в металлических кластерах, кластерах углерода, а также других тугоплавких материалах лежит в диапазоне от 1 эВ до 10 эВ. Внутренняя температура кластера определяется энергией случайного движения составляющих кластер атомов или молекул относительно центра масс кластера. Термодинамическое рассмотрение кластеров с учетом их полной внутренней энергии и энтропии позволяет описывать многие процессы, происходящие при структурных переходах, и дает более глубокое и детальное понимание физики фазовых переходов в этих соединениях. Например, стабилизированная в результате испарения температура кластеров ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ имеет значения 0,15 и 0,38 К соответственно. Температура кластеров благородных газов, получаемых в молекулярных пучках, а также методом агрегации, составляет, как правило, от нескольких единиц до нескольких десятков градусов Кельвина. Молекулярные кластеры (в том числе кластеры с водородной связью) характеризуются температурой от нескольких десятков до нескольких сотен градусов Кельвина. Температура кластеров металлов и углерода (в том числе фуллеренов), получаемых лазерными методами или в разрядах, может достигать 3500–4000 К.

В равновесных условиях максимальное значение температуры кластера определяется точкой кипения вещества кластера. Следовательно, равновесная температура кластеров тугоплавких материалов, углерода и металлов может изменяться в довольно широких пределах, в то время как температура молекулярных кластеров имеет гораздо меньший диапазон изменения, а температура кластеров инертных газов, в особенности кластеров гелия, — еще более ограниченный диапазон [236].

Температура кластеров оказывает влияние также на многие свойства кластеров и процессы с их участием. От температуры кластеров и кластерных ионов зависит геометрия образующейся кластерной структуры при столкновении с атомами, а также с твердой поверхностью. В случае «горячих» кластерных ионов Na^+ (с внутренней энергией 0,38 эВ) вероятность фрагментации по каналу $\text{Na}_3^+ + 2\text{Na}$ увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с таковой для «холодных» кластеров (с энергией 0,04 эВ), в то время как вероятность дробления по каналу $\text{Na}_4^+ + 2\text{Na}$, наоборот, уменьшается почти в 2,5 раза. Горячий кластер легче возбуждается, поскольку, во-первых, для его возбуждения требуется меньше энергии, и, во-вторых, благодаря большему размеру горячего кластера увеличивается вероятность его столкновения с атомами гелия.

На примере кластеров углерода показано, что при температуре, превышающей 3000 К, основными направлениями отвода энергии кластеров являются дробление и термоэлектронная эмиссия, а при более низких температурах доминирует процесс охлаждения кластеров за счет испускания равновесного излучения.

Температура кластеров существенно влияет на скорости их реакций с другими реагентами, а также на скорости химических реакций, протекающих на поверхности или внутри больших ($N \geq 10^3$) ван-дер-ваальсовых кластеров. Особенно интересны с этой точки зрения химические реакции внутри наноккапелек (кластеров) сверхтекучего гелия $^4\text{He}_N$, представляющих собой уникальную изолированную среду для проведения реакций. Такие наноккапельки можно считать реакторами небольшого размера, обладающими каталитической активностью. Реакции при низкой температуре могут открыть новый путь селективной химии и, возможно, привести к образованию новых продуктов.

Интересная и важная с точки зрения практических приложений зависимость поведения кластеров от температуры наблюдается при формировании наноструктур на поверхности и осаждении пленок из кластеров. Большие кластеры ($N \geq 10^3$) при осаждении на горячую поверхность легко деформируются и образуют двухмерные структуры. Благодаря большой внутренней энергии горячие кластеры нанометрового размера легко деформируются на твердой поверхности, трансформируясь из трехмерных структур в двухмерные. Такая трансформация горячего кластера может происходить даже при комнатной температуре поверхности. Высокая энергия кластеров позволяет атомам легко преодолевать существующие локальные барьеры и переориентироваться на поверхности так, что при этом образуется очень качественная, с однородной толщиной пленка. Такая технология открывает возможность выращивания однородных пленок из тугоплавких сверхпроводящих материалов [236].

Результаты исследований структуры кластеров инертных газов (за исключением гелия), а также других ван-дер-ваальсовых кластеров показывают, что эти кластеры находятся в твердой фазе, хотя часто не в той кристаллической фазе, которая характерна для объемного вещества. Однако температура кластеров в пучке значительно меньше температуры плавления соответствующего объемного вещества. Учитывая заниженные температуры плавления кластеров по сравнению с температурами плавления объемного вещества, можно

утверждать, что ввиду их конечного размера кластеры всех металлов должны быть жидкими, но это относится только к кластерам, образующимся при расширении чистого пара. Если же кластеры формируются в процессе агрегации в буферном газе или при расширении газа-носителя, то охлаждение кластеров вследствие столкновений может с самого начала привести к их отверждению или конденсации в твердую фазу.

С изменением температуры, а также размера кластеров происходят фазовые переходы в кластерах и изменение их структуры. Многочисленные экспериментальные исследования структуры ван-дер-ваальсовых кластеров (Ar, Kr, Xe, SF₆, N₂ и CO₂), получаемых при сверхзвуковом расширении газа в сопловых источниках, а также модельные расчеты показывают, что структура кластеров существенно зависит от их температуры. Изменение структуры с изменением температуры происходит также в металлических кластерах и кластерах углерода. Установлено, что с увеличением размера кластеры показывают одну и ту же последовательность изменения структур, а именно: аморфная → икосаэдральная → кристаллическая. Каким бы ни был исследуемый газ, структурные переходы происходят примерно при одинаковом числе атомов в кластере. Отсюда следует, что структура кластеров инертного газа зависит только от числа атомов в кластере.

Атомы, входящие в кластер, могут терять и приобретать электроны, переходя в ионизированное состояние, но это ионизированное состояние будет относиться уже не к отдельному атому, а ко всему кластеру, образуя ионный кластер. Обычной конфигурацией такого кластера является полиэдр.

Основной характеристикой электронного строения кластерных ионов является число электронов (ЧЭ) — суммарное число валентных электронов всех атомов, составляющих полиион, минус его заряд. Исходя из ЧЭ все полиионы подразделяются:

- электрон-достаточные (ЧЭ достаточно для образования локализованных двухцентровых двухэлектронных связей вдоль всех ребер полиэдра);
- электрон-избыточные (ЧЭ больше необходимого для образования двухцентровых двухэлектронных связей);
- электрон-дефицитные (ЧЭ меньше необходимого для образования двухцентровых двухэлектронных связей).

Именно электрон-дефицитные системы связей представляют наибольший интерес в связи с необходимостью делокализации электронов. Для их описания применяются так называемые правила Уэйда, разработанные для полиборанов и ставящие геометрию кластерного остова в зависимость от его ЧЭ. Согласно этим правилам, полиэдры M_n с ЧЭ = $2n + 2$ являются клозо-кластерами, т. е. имеют только треугольные грани, с ЧЭ = $2n + 4$ — нидо-кластерами, а с $2n + 6$ — арахно-кластерами (нидо- и арахно-кластеры можно представить как продукты последовательного удаления одной и двух вершин у гипотетического клозо-полиэдра) [237].

4.4. Проблема чистоты материала, вещества и поверхности

4.4.1. Проблема чистоты материала

Следует заметить, что нелинейная динамика дает новые подходы к описанию нанотехнологий, диссипативные структуры позволяют описать непредсказуемость путей развития системы (управление), поверхностная энергия и вероятностный структурный состав наночастицы заставляют нас говорить о специфике нанотехнологий, которые затем дополняются проблемой чистоты вещества, материала и поверхности.

Постепенный переход науки, техники и технологии от мира классической физики и химии к миру квантовой химии, квантовой физики и, в итоге, в наномир обострил проблемы, и ранее стоявшие перед технологами. Это проблемы, связанные с чистотой используемых материалов: наличием или отсутствием в них примесей. Классические физика и химия имели дело с большими объемами материала и вещества, поэтому опирались на средние величины и характеристики, усредняя все процессы и явления. При этом, естественно, осознавалось, но несколько отстраненно, что в объеме материала существуют локальные области с разной структурой, свойствами и характеристиками. Все они совокупно дают некие интегральные характеристики материала. А вот нанонаука имеет дело только с этими локальными областями, поэтому приходится обращать внимание на эффекты и явления, которые раньше игнорировались по разным причинам. Процесс накопления и постепенного осознания этих ранее латентных эффектов и явлений начинает приобретать лавинообразный характер, и не исключено, что в химии и физике назревает взрыв, к которому большинство ученых не готово. Та страна, в которой окажется больше всего специалистов, интеллектуально подготовленных к восприятию и использованию новых, зачастую парадоксальных на первый взгляд и не укладывающихся в привычные рамки научных идей и концепций, имеет шансы выиграть эту гонку. Россия пока имеет некоторые шансы, учитывая даже сегодняшний снижающийся уровень образования.

С серьезной проблемой чистоты исходных материалов и отсутствия в них примесей ученые столкнулись даже не на заре микроэлектроники, а намного раньше. Высокопоставленные ученые критиковали еще А. Ф. Иоффе за его увлечение полупроводниками на том основании, что они (полупроводники, а не ученые) исключительно чувствительны к примесям — незначительное (по понятиям того времени) изменение состава приводило к значительному, на порядки, изменению некоторых электрофизических свойств. Попытки объяснить, что именно это и является их преимуществом, поскольку такую сверхчувствительность можно использовать для практических целей, не всегда имели успех.

Интерес к веществам высокой чистоты возник уже с момента зарождения химии и ряда областей физики как экспериментальных наук. Многие фундаментальные законы и открытия в этих науках были бы невозможны, если бы исследователи не располагали веществами необходимой степени чистоты. Однако прагматический интерес к высокочистым веществам появился в с середи-

не прошлого века. Он был обусловлен практическими задачами, возникшими в процессе развития ядерной технологии и энергетики, электроники, современных средств связи и информатики, авиакосмической технологии и других важнейших областей техники. Особенно надо отметить фармацевтическую промышленность с ее фантастическими доходами и все расширяющимся рынком сбыта, поскольку чем лучше человечество живет, тем больше оно болеет. Увеличивающаяся продолжительность жизни в странах «золотого миллиарда» приводит к старению населения в них, что, в свою очередь, приводит к существенно более интенсивному применению фармакопей.

Повышение исходной чистоты многих материалов и удаление вредных примесей приводит к существенному улучшению характеристик материала, как механических, так и электрофизических. Фундаментальный аспект проблемы высокочистых веществ связан, прежде всего, с тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы, и чем выше чистота этих веществ, тем ближе исследователь к их свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, а не влиянием содержащихся в них примесей. Такие сверхчистые вещества могут использоваться в качестве эталонов в метрологии и аналитической химии.

На вопрос, какие же примеси считать вредными, есть адекватный и симметричный ответ — те, что ухудшают значимые характеристики материала. Значимость характеристик определяется потребностями: у конструкционных материалов они одни, у материалов микро- и нанoeлектроники — другие, у лекарственных препаратов — третьи. Поэтому возникла необходимость как-то классифицировать чистоту исходных материалов. При этом с прискорбием следует отметить, что общепринятой классификации не существует, да, скорее всего, существовать и не может, если учесть, что даже в механике до сих пор сосуществуют метрическая и дюймовая системы, в химии есть единая номенклатура названий, но ею никто не пользуется, а системой СИ пользуются выборочно — кому как удобно.

В зависимости от практического использования высокочистых веществ их часто классифицируют по сумме всех примесей или по сумме лимитирующих примесей, под которыми понимают примеси, определяющие основные функциональные свойства вещества.

В СССР была принята классификация особо чистых материалов по трем классам: А, В и С. К классу А причисляются вещества обычной чистоты с содержанием примесей выше 0,01%, которые могут быть определены методами классического анализа. При этом вещества подкласса А1 содержат 99,9% основного вещества и А2 — 99,99% (цифра после буквы означает число девяток после запятой). К классу В относятся вещества повышенной чистоты с содержанием определяемых примесей 10^{-6} – 10^{-3} %. Материалы этого класса подразделяются на четыре подкласса: В3, В4, В5 и В6. К классу С причисляются материалы ультравысокой чистоты с содержанием примесей 10^{-10} – 10^{-7} %. Вещества класса С также подразделяются на подклассы С7–С10.

В настоящее время существует мало веществ, которые можно было бы отнести к классу С, поскольку такое твердое вещество не должно иметь в каж-

дом кубическом сантиметре более 10 атомов других элементов, не говоря уже об изотопах. Совершенно непонятно, как такой кубик исследовать и даже хранить, при любом контакте с чем угодно он чудовищно загрязнится.

Работа с веществами высокой чистоты требует исключительной аккуратности и тщательных предосторожностей против возможного загрязнения препарата. Малейшая ошибка приводит к резкому понижению чистоты. Например, при растирании препарата в агатовой ступке содержание Cu увеличивается с $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7} \%$, т. е. практически в 2 раза. Если проводить анализ чистейших HNO_3 и HCl на открытом воздухе (а не в боксе со специально очищенным воздухом или защитной атмосферой), как содержание Ca , Mg , Fe , Ni , Pb и других примесей в них возрастает на порядок. Труднее всего проводить очистку вещества от таких «обычных» загрязнений, как перечисленные выше, поскольку имеется очень много источников загрязнения кальцием, магнием, железом и подобными примесями. Лабораторная посуда, вода, пыль, находящаяся в воздухе и на спецодежде, руки оператора при отсутствии специальных перчаток — все это создает возможность попадания ничтожных загрязнений в очищаемый препарат. Использование экспериментатором косметических средств (пудра, губная помада, кремы и лосьоны) может привести к снижению качества препарата высокой чистоты из-за загрязнения его цинком, магнием и др.

Чем меньше допустимое количество примесей в очищаемом веществе, тем сложнее удалить их и тем больше вероятность загрязнения, что является основной трудностью получения веществ предельной чистоты. Чем чище становится вещество, тем сильнее меняются его свойства. Полупроводниковые свойства германия проявляются только в том случае, если содержание примесей становится меньше $10^{-7} \%$. Тщательное высушивание веществ, т. е. удаление последних следов сорбированной воды, приводит к резкому изменению физико-химических констант. Метиловый спирт, высушенный оксидом фосфора(V) в течение 9 лет, имеет температуру кипения 120°C вместо 66°C . При сушке металлической ртути температура кипения с 358°C возрастает до 425°C . Но достаточно этим препаратами на доли секунды соприкоснуться с влажным воздухом, как их температура кипения возвращается к обычному значению. Совершенно очевидно, что если бы удалось найти пути получения идеально чистых веществ, не содержащих никаких примесей (включая воду), то работать с ними было бы практически невозможно. Малейшее соприкосновение с воздухом, манипуляторами, лабораторным оборудованием сводило бы на нет идеальную чистоту. Более того, космические лучи, достигающие поверхности нашей планеты, приводят к некоторым ядерным процессам. Например, в чистейшем образце галлия постепенно под их воздействием возникла бы примесь германия, даже если бы образец хранился в запаянной и изолированной ампуле. Ничтожная β -радиоактивность калия неизбежно приведет к появлению в любом соединении калия примеси кальция [238].

В настоящее время наиболее популярным является определение чистоты основной массы материала в процентах по массе или по объему и выражаемое в числе девяток. Чистота четыре девятки (99,99%) соответствует содержанию

примесей на уровне 10^{-2} %. Аналогичная классификация часто применяется и за рубежом. Степень чистоты может быть выражена также в виде индекса чистоты $N = -\lg C + 2$, где C — суммарная концентрация примесей, выраженная чаще всего в процентах по массе. Уровень четыре девятки соответствует индексу чистоты 4N. Концентрация примесей чаще всего приводится в частях на миллион — ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-4} \%$), частях на миллиард — ppb ($1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-7} \%$), частях на триллион — ppt ($1 \text{ ppt} = 1 \cdot 10^{-10} \%$).

Процесс очистки веществ до ультравысокой чистоты является весьма трудоемким, требующим применения сверхчистых конструкционных материалов и реактивов и весьма совершенных технологий, основной особенностью которых является их колоссальная стоимость. Следует отметить, что для широкого проведения работ в области техники и высоких технологий необходимо иметь более половины элементов Периодической системы высокой и сверхвысокой степени чистоты. В химической технологии, помимо очистки от посторонних примесных атомов, исключительно важное значение имеет соблюдение стехиометрического состава, а также получение совершенных монокристаллов. В поликристаллическом теле больше трещин, микронеоднородностей и других нарушений решетки, что приводит к ухудшению характеристик материала.

Основной проблемой кроме собственно получения сверхчистого материала является его идентификация. Применение интегральных физических величин, характеризующих степень чистоты, например остаточное электросопротивление металлов, концентрацию носителей заряда в полупроводниках, температуру плавления кристаллов, малоэффективно вследствие зависимости этих величин не только от состава, но и от совершенства кристаллической структуры образца, наличия в нем каверн и лакун и т. п.

Из всех вышеперечисленных методов определения степени чистоты вещества на практике получил применение лишь метод, основанный на определении отношения остаточного электросопротивления при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия. Однако этот метод не чувствителен к неметаллическим примесям.

Существовавшие ранее методы, связанные с определением процентного содержания основного материала и процента примеси, совершенно не годятся (даже мысленно невозможно себе представить прецизионную методику, позволяющую нащупать в одном кубическом сантиметре исходного вещества 10 атомов чужеродной примеси). Остается метод перебора, при котором сначала определяется состав базовой матрицы, а затем с помощью различных прецизионных методов последовательно определяется присутствие или наличие того или иного элемента Периодической таблицы Менделеева. В идеале необходимо сверхчистое вещество проверить на всю таблицу, плюс изотопы. В СССР особо чистые образцы проверяли на наличие более чем 70 элементов, что было существенно лучше, чем на Западе.

Мировой приоритет в этом направлении принадлежит нижегородской научной школе академика Г. Г. Девярых. Хотя степень чистоты отечественных промышленных образцов ниже, чем у соответствующих образцов западных фирм, но с лабораторными образцами все наоборот (традиционно: научный уровень существенно выше, а производство отстает). В 1974 г. решением Пре-



Рис. 4.5. Образец высоко-чистого рубидия [239]

зидиума АН СССР с целью получения объективной информации о состоянии проблемы высокочистых веществ под руководством Г. Г. Девярых была создана совершенно уникальная Выставка-коллекция веществ особой чистоты, вообще не имеющая каких-либо аналогов в мировой практике. Выставка проводит сбор и аттестацию образцов наиболее чистых веществ и материалов, получаемых в России и за рубежом.

Основными задачами этой выставки-коллекции являются сбор и анализ образцов наиболее чистых веществ, получаемых в исследовательских организациях и на промышленных предприятиях, и их аттестация [239]. В коллекции представлено более 600 сертифицированных образцов наиболее чистых веществ и материалов, произведенных в нашей стране. На рис. 4.5 приведена фотография сертифицированного эталонного образца высокочистого рубидия, помещенного в специально запаивную и изолированную емкость.

На первый взгляд одна из наиболее важных и приоритетных задач — определить понятие «абсолютно чистое вещество». Однако парадокс заключается в том, что дать строгое определение этому понятию, по-видимому, вообще невозможно. Даваемые ранее лапидарные определения типа «абсолютно чистое вещество — это такое, которое не содержит никаких примесей» или «...содержит молекулы (атомы) вещества одного сорта и ничего более» и т. п. не работоспособны и по своей сути бессмысленны. Ситуация здесь принципиально отличается от таких классических предельных понятий как «идеальный газ», «материальная точка» (в механике), «абсолютно упругое тело». Значительно продуктивнее представление о целевой чистоте, выражаемое понятием «вещество (материал) особой чистоты». Этот подход базируется на том, что вклад различных индивидуальных примесей в изменение свойств различных веществ может отличаться на много порядков. Особенно сильное влияние оказывают электрически активные примеси, являющиеся в полупроводниках донорами и акцепторами электронов и в зависимости от концентрации меняющие электрофизические параметры.

В последнее десятилетие в химии высокочистых веществ получило развитие новое направление — разработка методов получения изотопно чистых веществ, в первую очередь изотопно чистого кремния, хотя сама проблема известна еще со времен развития атомной энергетики.

Существенное различие вклада отдельных примесей в свойства матрицы наблюдается также у материалов, используемых в оптоэлектронике. Так, волокно из стеклообразного диоксида кремния высокой чистоты имеет очень низкое собственное поглощение и суммарные потери света $\sim 0,2$ дБ/км при длине волны 900–800 нм. Наличие таких примесей, как фосфор, германий и бор в виде их высших оксидов (P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3), практически не изменяет спектральных характеристик стекла на основе SiO_2 . Мало того, эти оксиды сами входят в качестве компонентов в рецептуру некоторых силикатных стекол, используемых в волоконной оптике. В то же время многие тяжелые

переходные металлы и медь образуют в силикатных стеклах группу так называемых «красящих» примесей с исключительно высокими коэффициентами поглощения в рабочей области длин волн (около 800 нм). В работе с высокочистыми веществами в большинстве случаев необходима целевая, а не общая суммарная чистота материалов. Это значительно облегчает сложную задачу глубокой очистки веществ.

Понятие «примесно-чувствительное свойство» — одно из основных для химии, технологии и применения высокочистых веществ. Оно непосредственно связано с представлениями о целевой чистоте. Несмотря на то что на интуитивном уровне считается очевидным, что понимать под примесно-чувствительным свойством, этому понятию нет строгого определения. В то же время имеются значительные разделы техники и научных дисциплин, которые практически полностью основываются на эксплуатации примесно-чувствительных свойств (некоторые виды катализа, аналитическая химия высокочистых веществ, активация люминофоров, полупроводниковая электроника и ряд других). Попытка дать определение этому понятию наталкивается на многие принципиальные и практические трудности. Начнем с того, что нет строгого определения самого понятия «свойство», а есть опять же его интуитивное понимание. Вторая сложность вопроса связана с чрезвычайным многообразием свойств. Это делает практически невозможным дать достаточно глубокий и квалифицированный анализ проблемы по всем конкретным свойствам. Обычно к примесно-чувствительным свойствам (F) относят те, для которых сильно выражена их зависимость от концентрации примеси (x). Можно принять значение $a = dF/dx$, выше которого считать данное свойство примесно-чувствительным, ниже — не примесно-чувствительным. И возникает вопрос: можно ли найти естественную (натуральную) границу между этими группами свойств? По характеру концентрационной зависимости основные химические, физико-химические и физические примесно-чувствительные свойства могут быть разбиты на три основных группы.

К первой группе отнесены свойства, численная характеристика которых с хорошим приближением линейно зависит от концентрации примеси. Для этих свойств в широкой области малых концентраций примеси

$$F = F_{\text{осн}} + ax_{\text{пр}} = F_{\text{осн}} + \frac{dF}{dx_{\text{пр}}} x_{\text{пр}}, \quad (4.10)$$

где $F_{\text{осн}}$ — значение свойства чистого вещества основы; $x_{\text{пр}}$ — концентрация примеси. Для примесно-чувствительных свойств этой группы с хорошим приближением $a = dF/dx_{\text{пр}} = \text{const}$. Примером примесно-чувствительных свойств первой группы могут быть свойства, связанные с поглощением веществом электромагнитного излучения или некоторых элементарных частиц. Различие в поглощающей способности света и сечении захвата тепловых нейтронов для ряда матриц и примесей в них может превышать 10^{15} – 10^{17} и более раз. В достаточно широком диапазоне малых концентраций примесей к данной группе относятся некоторые электрофизические характеристики полупроводниковых материалов.

Для второй группы $a \neq \text{const}$. В этом случае могут наблюдаться логарифмическая, степенная и более сложные зависимости характеристик свойств в широкой области малых концентрации примесей. Например, удельная электропроводность растворов слабых электролитов проходит через экстремальное значение при определенной концентрации. В то же время так называемая эквивалентная электропроводность, являющаяся расчетной парциальной величиной, монотонно растёт до своего предельного значения с уменьшением концентрации слабого электролита.

Первая и вторая группы примесно-чувствительных свойств обратимы по концентрации. Это означает, что их количественная характеристика будет одинаковой при заданной концентрации примеси независимо от того, переходим ли мы от большей концентрации к меньшей (разбавление) или наоборот.

К третьей группе относятся свойства (явления, процессы), для которых их концентрационная зависимость определяется направлением изменения концентрации примеси. Для многих из этих свойств характерен механизм «спускового крючка» и, соответственно, пороговые значения концентрации примеси. Характерный пример — каталитические эффекты в цепных реакциях.

С философской (в хорошем смысле этого слова) стороны вопроса, к идее получения высокочистого вещества можно подойти двумя принципиально различными способами. Первый состоит в уменьшении концентрации примесного компонента. Это обычный путь очистки от примеси. Второй заключается в сближении свойств компонентов, т. е. матрицы и примеси, в предположении, что их различие можно сделать исчезающе малым. Специальным подбором молекул можно получить очень близкие по свойствам соединения с одинаковой молекулярной массой. При этом возникают нетривиальные вопросы. Можно ли считать чистым вещество, про которое заведомо известно, что оно состоит из частиц разных веществ, но для которых различие в их свойствах столь мало, что не имеется способов доказать это различие? Существует ли квант различия, меньше которого частицы должны считаться строго идентичными? Безусловно, под чистотой вещества мы понимаем наличие или отсутствие в нем примесей другого вещества, независимо от того, как отличаются его свойства. Это просто другое вещество. Вопрос в том, можем ли мы обнаружить его присутствие.

По большому счету на парадоксы в физике и химии есть несколько точек зрения. По-видимому, крайние из них сводятся к следующему. Парадоксов, как таковых, нет, а есть только недостаточный уровень знания проникновения в суть вещей. В соответствии с другой точкой зрения есть также истинные, неустранимые парадоксы. Последние надо принимать как таковые, поскольку «они — разрывы или складки в формальной логике наших представлений о природе».

Высокочистые вещества и материалы можно получать самыми различными методами. К основным методам следует отнести:

- дистилляционные, связанные с перегонкой вещества и известные из глубочайшей древности в связи с необходимостью как повышения концентрации этанола в исходном продукте естественного брожения, так и в удалении из водно-спиртовой композиции вредных примесей;

- кристаллизационные, связанные с получением в полупроводниковой технике и ювелирной промышленности искусственных, или, как их называют, плавленных, драгоценных и полудрагоценных камней. Важные проблемы в этой области — это кинетика роста кристаллической фазы из расплава, испарение примеси из расплава, поступление примеси из контейнера, рафинирование, противоточная кристаллизация и прочее.

Широкое распространение получили различные хроматографические, сублимационные и особенно экстракционные методы. Важным методом получения высокочистых веществ является метод химического транспорта (так называемые транспортные реакции), классическим примером использования которого является иодидное рафинирование циркония от гафния.

Хорошо разработан в связи с потребностями полупроводниковой микро-технологии CVD-метод (химическое осаждение из паровой фазы). Физические методы, такие как термовакuumное напыление, ионное, ионно-плазменное и магнетронное распыление, также имеют неплохую практическую и теоретическую базу и позволяют получать высокочистые структуры, особенно из высокочистого исходного материала.

Перспективны очистка из взвешенных, в том числе и ультрадисперсных частиц, мембранные методы, методы и процессы с химическими превращениями, экстракционные методы, сорбционные и многие другие.

При всем этом недостаточно получить хорошую наноразмерную пленку или конгломерат наночастиц. Необходимо во время процесса роста оградить их от воздействия внешней среды, что является далеко не простой задачей. Поверхность пленки наносимого материала непрерывно поглощает атомы остаточного газа. В связи с этим она по своей структуре и химическому составу отличается от монолитного материала. Например, после адсорбции кислорода напыляемыми пленками алюминия наблюдается эффект уменьшения толщины пленки металла, поскольку поверхностные атомы металла теряют свой металлический характер под влиянием хемосорбции. Концентрация адсорбированных остаточных газов в напыляемой пленке получается тем меньше, чем больше скорость напыления, но чем выше скорость напыления, тем дефектнее получаемая пленка.

Важнейшим фактором, от которого зависит чистота полученной пленки и вообще любого высокочистого вещества, являются характеристики материалов, из которых изготовлены устройства и оснастка рабочей камеры установки, используемой при напылении. Практика подтверждает прямую зависимость качества получаемых пленок от чистоты внутренних поверхностей вакуумной камеры. Во всех методах также необходимо учитывать поступление примесей из аппаратуры, а также из контейнеров для хранения высокочистых веществ. Поскольку основные процессы нанотехнологии протекают пока на поверхности подложки, рассмотрим их отдельно, но не поверхностно.

4.4.2. Проблема чистоты поверхности

Поверхность, находясь в непосредственном контакте с внешней средой, подвергается с ее стороны различным воздействиям, особенно если эта среда агрессивная или высоко загрязненная. Посторонние атомы и частицы различ-

ного размера могут осаждаться на поверхности образца (адсорбция) и затем проникать в его объемную часть (абсорбция). Вопрос весь в том, как быстро и насколько интенсивно происходит этот процесс, и что на самом деле мы исследуем: поверхность образца или «кучу грязи» на ней.

При разработках того или иного микротехнологического процесса обработки поверхности кристалла (диффузии, окисления, эпитаксии, травления, напыления) предполагается, что поверхность кристалла свободна от посторонних примесей или имеет концентрацию их, определяемую объемным составом исходных примесей. Однако при рассмотрении и анализе поверхности кристаллов, подготовленных к технологическим операциям, выявляются большие отличия реальной поверхности от идеальной модели, построенной на сведениях о кристаллическом строении идеальной решетки полупроводников.

Прежде всего, надо иметь в виду, что свойства областей кристалла, непосредственно прилегающих к поверхности, существенно отличаются от его объемных свойств. Поверхностные атомы, образующие границу кристаллической решетки, имеют ненасыщенные связи, поэтому вся поверхность обладает высокой химической активностью. При наличии в окружающем пространстве молекул или атомов газов, паров различных веществ, они адсорбируются на поверхности и прочно связываются с ее атомами. Различают два вида адсорбции молекул газов на поверхности: физическую адсорбцию и химическую — хемосорбцию. При физической адсорбции слой адсорбированных молекул связан с атомами поверхностного слоя силами Ван-дер-Ваальса, а при химической адсорбции — силами химического взаимодействия. Понятие монослойного покрытия имеет различный смысл при обоих видах адсорбции. При хемосорбции число адсорбированных атомов в одном монослое равно числу поверхностных атомов подложки (кремния, германия или арсенида галлия в микроэлектронике). Поскольку у монокристаллов обычно число атомов в разных плоскостях кристаллической решетки различно, и число атомов в одном адсорбированном монослое для каждой плоскости будет различно. Число атомов кремния, к примеру, на площади 1 см^2 в плоскости [111] составляет $7,84 \cdot 10^{14}$, в плоскости [101] оно равно $9,58 \cdot 10^{14}$, в плоскости [100] — $6,78 \cdot 10^{14}$. Из этого сравнения видно, что в плоскости [100] может хемосорбироваться наименьшее число атомов в одном монослое. Сложнее ситуация с арсенидом галлия, поскольку на поверхность выходят разные атомы и процесс адсорбции будет уже многофакторным.

Число атомов в одном монослое при физической адсорбции зависит от размеров адсорбированных молекул, находящихся на поверхности в жидких или твердых фазах. Таким образом, количество адсорбированных молекул при физической адсорбции не зависит от природы вещества поверхности, а зависит только от площади поверхности и размеров посадочных площадей молекул, которые у разных газов различны. Например, посадочная площадь молекулы азота равна $0,162 \text{ нм}^2$, криптона — $0,192 \text{ нм}^2$, аргона — $0,146 \text{ нм}^2$. Исходя из практических представлений, достаточно чистой поверхностью кристалла считается та, химический состав которой однороден со вторым внутренним слоем атомов и которая покрыта не более одной сотой монослоя чужеродных атомов. (Одна сотая монослоя означает, что при островковой структуре сум-

марная площадь островков чужеродных включений составляет одну сотую общей площади поверхности, а отнюдь не слой атомов, толщиной в одну сотую атомного диаметра.)

Идеально чистую поверхность можно получить и сохранить только в условиях идеального вакуума. В практике эксперимента имеется несколько способов получения кристаллов с чистой поверхностью: дробление и раскол поверхности вещества в высоком вакууме, бомбардировка поверхности атомами инертных газов с последующим отжигом образца, прогрев поверхности в вакууме и др.

Совершенно очевидно, что идеально чистой будет только что образовавшаяся, так называемая ювенильная поверхность, получаемая раскалыванием образца в вакууме или каким-либо другим способом, например отщеплением пластинки слюды от цельного конгломерата. Возникает закономерный вопрос: какое время такая поверхность будет оставаться ювенильной? Необходимо если не прекратить, то максимально уменьшить поступление инородных атомов, молекул и частиц из окружающей атмосферы. Можно считать разумным приближением, если за час времени число атомов, адсорбировавшихся на поверхности подложки (адатомов) составит не более нескольких процентов монослоя, т. е. на поверхности еще не образуется сплошная пленка толщиной в один атом, а будет иметь место островковая структура, занимающая площадь поверхности в несколько процентов.

Исходя из кинетической теории газов, скорость поступления атомов или молекул r из газа с концентрацией n и средней скоростью c_α равна

$$r = \frac{1}{4} n c_\alpha. \quad (4.11)$$

Приравнивая кинетическую энергию частицы массой m со средней квадратичной скоростью $c_{\text{ср. кв.}}$ ее тепловой энергии, определяемой абсолютной температурой T и постоянной Больцмана k_B , получаем

$$c_{\text{ср. кв.}}^2 = 3k_B T / m. \quad (4.12)$$

Используя соотношение между двумя этими скоростями

$$c_\alpha = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} c_{\text{ср. кв.}} \quad (4.13)$$

и учитывая, что давление P определяется как

$$P = n k_B T, \quad (4.14)$$

можно получить выражение для скорости поступления частиц к поверхности подложки:

$$r = P \left[\frac{1}{2\pi k_B T m} \right]^{1/2}. \quad (4.15)$$

В более привычном виде, в котором давление P выражено в миллиметрах ртутного столба, температура T — в градусах Кельвина, а масса m заменена молекулярной массой M_r , это выражение примет вид

$$r = 3,51 \cdot 10^{22} P \frac{1}{(T M)^{1/2}}. \quad (4.16)$$

Для молекулы азота ($M_r = 28$), к примеру, при комнатной температуре ($T = 293$ К) и давлении 1 торр (мм рт. ст.) скорость подвода равна $3,88 \cdot 10^{20}$ молекул $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для практических целей самым удобным будет привести в соответствие скорость образования монослоя и величину давления в камере, чтобы осмысленно подходить к выбору технологических параметров. Если посчитать, что атомный монослой содержит примерно от $1 \cdot 10^{15}$ до $2 \cdot 10^{15}$ атом/см² и что все молекулы, поступающие к поверхности, остаются на ней (полностью отсутствует явление десорбции), то при вакууме 1 торр и комнатной температуре время образования на поверхности одного монослоя из адсорбированных газов составляет всего $3 \cdot 10^{-6}$ с, а при вакууме 10^{-6} торр (довольно неплохой вакуум для большинства технологических и исследовательских установок, используемых в микроэлектронике) — 3 с. Это время полного зарастания подложки грязью! Для того чтобы иметь более или менее приемлемое время для оперирования с ювенильной подложкой (хотя бы один час, к примеру, для чего необходимо ограничить ее загрязнение хотя бы несколькими процентами монослоя), необходим вакуум в установке 10^{-10} торр.

При изготовлении кремниевых полупроводниковых приборов и монолитных интегральных схем кристаллы невозможно защитить от адсорбции молекул или атомов газа той атмосферы, в которой они находятся. В связи с этим понятие чистой поверхности кристаллов имеет относительный характер. Технологически чистой поверхностью можно считать такую, которая имеет поверхностную концентрацию примесей, позволяющую воспроизводимо получать нужные электрические параметры поверхностных и глубинных слоев обрабатываемых кристаллов. При контакте незащищенных полупроводниковых кристаллов с атмосферным воздухом на их поверхностях адсорбируются в основном молекулы воды и кислорода, а также молекулы других газов, аэрозоли различного происхождения, продукты химических реакций, примеси реактивов и моющих составов. Удаление этих загрязнений с поверхности пластин представляет значительные трудности.

Заключительным этапом в длительном процессе очистки поверхности пластин в микротехнологии перед напылением является удаление молекул адсорбированных веществ во время откачки воздуха из рабочего объема. Очистка изделий на этом этапе зависит от величины остаточного давления воздуха в откачиваемом объеме и температуры размещенных в нем подложек. При откачке молекулы газов десорбируются с поверхности пластин и удаляются насосом. Десорбция паров воды с поверхности кремния даже в вакууме очень затруднительна: при температуре подложки в диапазоне 200–300 °С и вакууме в 10^{-6} – 10^{-5} мм рт. ст. на поверхности пластины все же остается как минимум два монослоя молекул воды. Оставшиеся на поверхности кремниевой пласти-

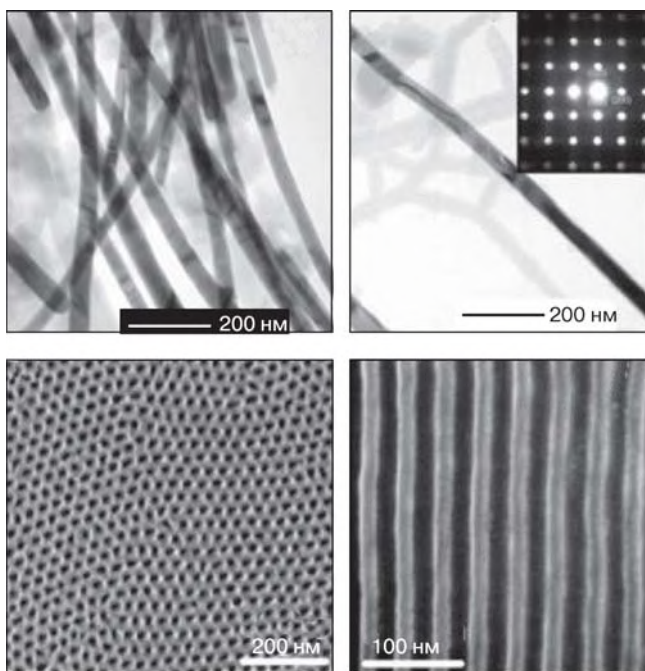


Рис. 4.6. Ферроэлектрические нанонити. На вставке приведена электронограмма материала наноструны

ны молекулы воды способны взаимодействовать с напыляемой пленкой, образуя оксиды и высвобождая при этом водород. Они также могут образовывать на поверхности подложки электролиты.

Применение самых современных методов очистки подложек — обработка ионными пучками, снимающими слой загрязнений вместе с поверхностным слоем подложки, требует в итоге соблюдения тех же технологических параметров по величине остаточного вакуума. Таким образом, разработка совершенных технологических процессов, особенно на нанотехнологическом уровне, когда даже образование островковых структур крайне нежелательно, требует намного более совершенного оборудования, особенно по критерию чистоты вакуума. Это не прихоть технологов или разработчиков оборудования, а суровая необходимость.

Следует, однако, отметить, что иногда адсорбированная вода может играть и положительную роль. Группа ученых из Гарварда, занимаясь исследованием ферроэлектрических наноструктур, обнаружила, что адсорбированная вода может стать одним из компонентов сверхемкой компьютерной памяти. Наноструны из ферроэлектриков имеют диаметр в несколько атомов, как это показано на рис. 4.6 при разных уровнях увеличения.

При столь малых размерах они являются отличными хранителями информации, поскольку на отдельных отрезках ферроэлектриков формируются диполи, которые и являются битами (наличие диполя воспринимается как «1»,

его отсутствие — как «0»). Однако диполи возникают на нанострунах спонтанно, и нельзя, например, записать информацию на нанонить и затем ее считывать — настолько дипольные структуры нестабильны. Удалось обнаружить естественный «стабилизатор», который не дает записанной информации пропадать случайным образом. Им оказалась обычная вода, в которую случайно поместили части нанострун. Плотность хранения информации в «водной» памяти на основе ферроэлектрических нанонитей весьма высока — в 1 см³ можно будет хранить до 100 000 терабит информации.

Поверхностные загрязнения, связанные с производственными процессами, можно разделить на молекулярные, ионные и атомарные. К молекулярным относятся органические (натуральные и синтетические воски, смолы, масла, жир, остатки фоторезистов, растворителей и др.) и механические (пыль, абразивные частицы, ворсинки, частицы металлов, полупроводников, кварца и других технологических материалов) загрязнения, пленки химических соединений (оксиды, сульфиды, нитриды и др.), образующиеся при химической и термической обработке кристаллов и их хранении, а также газы и пары. Молекулярные загрязнения закрепляются на поверхности кристаллов, в том числе полупроводниковых статически. Исключение составляют пленки химических соединений, имеющие прочную химическую связь с поверхностью полупроводника. Молекулярные загрязнения вызывают брак. Так при выращивании эпитаксиальных слоев из-за микроскопических молекулярных загрязнений образуются дефекты кристаллической решетки. Остатки молекулярных загрязнений снижают качество фотолитографической обработки и вызывают быстрый износ фотошаблонов. Нерастворимые в воде органические загрязнения делают поверхность гидрофобной, что препятствует ее очистке от ионных и атомарных примесей, поэтому их удаление должно быть первым этапом очистки.

К ионным загрязнениям относятся растворимые в воде соли, кислоты и основания, осаждающиеся на поверхности пластин из травильных и моющих растворов. Особое вредное воздействие оказывают ионы щелочных металлов, которые при повышении температуры или под воздействием электрического поля могут перемещаться по поверхности, что приводит к изменениям электрических характеристик полупроводниковых приборов и в некоторых случаях к выходу их из строя. Ионные загрязнения адсорбируются на поверхности, образуя с ней физические и химические связи.

К атомарным загрязнениям относят атомы тяжелых металлов (золота, серебра, меди, железа), осаждающиеся на поверхность в виде металлических микрородышей из химических реактивов. Атомарные загрязнения влияют на время жизни неосновных носителей заряда в полупроводнике, поверхностную проводимость и другие электрофизические параметры материалов.

4.4.3. Проблема шероховатости поверхности

Поскольку производить операции с отдельными наночастицами, находящимися в свободном взвешенном состоянии в пространстве, современные нанотехнологии пока не умеют, приходится иметь дело с наночастицами, осажденными на подложку, или вообще с синтезированными на поверхности подложки

наноразмерными пленками. Особенно это важно в микроэлектронике, поскольку в подложке любого чипа рабочая часть интегральной микросхемы занимает поверхностную область глубиной максимум в несколько десятков микрон. В связи с этим возникает вопрос не только о загрязненности подложки, но и о ее морфологии, поверхностной структуре и рельефе. Проблема получения максимально гладких поверхностей давно стоит перед современной техникой, особенно в машиностроении, двигателестроении и прочих областях техники, связанных с трущимися поверхностями (научно выражаясь, при решении трибологических проблем). Очевидно, что чем меньше шероховатость, чем глаже поверхность, тем меньше трение и износ трущихся поверхностей.

Поверхность любого объекта не является идеально ровной и геометрически правильной. Она отличается от идеальной микро- и макрогеометрическими отклонениями. Шероховатость — фундаментальная характеристика для оценки качества поверхности и ее служебных свойств. Шероховатость поверхностей материалов обычно случайна, устроена сложно и охватывает широкий диапазон масштабов. Для изучения шероховатости применяются контактные и бесконтактные экспериментальные методы. Микрогеометрические отклонения определяют шероховатость поверхности, макрогеометрические — характеризуют волнистость и отклонения формы. Между этими видами погрешностей нет четкого физического различия, однако условно их можно разделить по величине отношения шага S к значению отклонения D от номинального контура.

Неровности, для которых отношение $S/D < 40$, относят к шероховатости, при $1000 > S/D > 40$ — к волнистости, при $S/D > 1000$ — к отклонениям формы. Измерения микронеровностей поверхностей производится общепринятыми методами, которые можно разделить на оптические, механические и физические. Эти методы с определенными оговорками используются и в нанотехнологии, преимущественно для исследования наноразмерных пленок на различных подложках.

Измерение параметров шероховатости оптическими приборами производится бесконтактными методами, среди которых наибольшее распространение получили методы светового сечения, теневого сечения, микроинтерференционные, с применением растров.

При методе светового сечения пучок световых лучей, поступающих от источника света через узкую щель шириной около 0,1 мм, направляется объективом под углом на контролируемую поверхность. Отражаясь от этой поверхности, лучи через объектив переносят изображение щели в плоскость фокуса окуляра. Если контролируемая поверхность является идеально ровной, то в окуляре щель будет иметь вид светящейся прямой линии (обычно зеленого цвета). Если на поверхности имеется канавка, то в плоскости окуляра наблюдается искривленная светящаяся линия. Величина искривления позволяет рассчитывать шероховатость. Принцип устройства микроинтерферометра В. П. Линника — в сочетании интерферометра Майкельсона с измерительным микроскопом, что позволяет в поле зрения микроскопа увеличивать изображение интерференционной картины в нужное число раз и измерять координатным методом вырисовывающиеся неровности с помощью обычного винтового окулярного микрометра. В местах выступов и впадин на исследуемой поверх-



Рис. 4.7. Искривление линий в микроинтерферометре Линника

ности интерференционные полосы искривляются (рис. 4.7), степень искривления полос и характеризует неровность поверхности.

Идея растрового метода заключается в следующем. Если на испытываемую поверхность наложить стеклянную пластинку, на которую нанесены с малым шагом штрихи (растровая сетка), при наклонном падении лучей отраженная растровая сетка накладывается на штрихи самой сетки и наблюдаются муаровые полосы. На основе этого явления предложена методика измерения высот неровностей поверхностей с помощью растрового микроскопа.

Одним из самых прогрессивных и прецизионных оптических методов является эллипсометрия. Принципиальные основы этого метода были заложены работами Друде, Брюстера, Релея и других основоположников физической оптики XIX в., в которых отражение поляризованного света использовалось для измерения оптических констант металлов. Новый виток в развитии этого метода был связан с потребностями развивающейся полупроводниковой микроэлектроники, которой требовался простой, доступный и надежный метод прецизионного контроля толщины диэлектрических слоев полупроводниковых структур. Эллипсометрия в общем достаточно хорошо удовлетворяла этим требованиям. Тем более, что возможности, заложенные в физических принципах метода, гораздо шире и позволяют не только измерять толщины слоев, но и характеризовать их физико-химические свойства, а также исследовать достаточно тонкие процессы на поверхности, включая исследование шероховатости этой поверхности. Это привело к распространению метода из микроэлектроники и в другие области знаний: физику твердого тела, физику поверхности, материаловедение, технологию оптических покрытий, химию полимеров и электрохимию, биологию, медицину и др.

Существующие на сегодняшний день эллипсометры позволяют рассчитать коэффициенты отражения многослойных и неоднородных по толщине структур, гетерогенных слоев, состоящих из смеси нескольких компонентов, описать отражение от шероховатых поверхностей и островковых пленок. В результате такого комплексного подхода удается проводить неразрушающий оперативный контроль достаточно сложных микро- и наноструктур. Спектральные эллипсометры позволяют проводить измерения в оптическом диапазоне от ближнего инфракрасного вплоть до вакуумного ультрафиолета. Основная область применения таких приборов — научные исследования: измерение спектров оптических постоянных и спектральных характеристик различных материалов, анализ слоистых структур, характеристика сверхчистой поверхности.

Лазерные одноволновые эллипсометры используются в качестве высокоточного инструмента технологического контроля. Простота в эксплуатации

позволяет работать на них даже персоналу с низкой квалификацией (особенно характерно для нынешнего уровня развития производства в РФ). За счет хорошего быстрого действия лазерные эллипсометры широко применяются при исследовании кинетики быстропотекающих процессов на поверхности. Для проведения локальных измерений изготавливается аппаратура с размером зондирующего пятна от единиц до десятков микрометров. Иногда лазерные эллипсометры, встроенные в технологическую линейку, используются как индикаторы, сигнализирующие об отклонении технологического процесса и позволяющие отбраковывать некондиционную продукцию. На рис. 4.8 показан спектральный эллипсометр «Эльф» производства концерна «Наноиндустрия» (Россия). Спектральное разрешение этого прибора составляет от 2,5 до 4 нм, а воспроизводимость и стабильность при измерении эллипсометрических параметров не хуже 0,01%.



Рис. 4.8. Эллипсометр «Эльф»

Среди механических методов наиболее распространен щуповой метод, в котором в качестве щупа используют остро заточенную иглу, поступательно перемещаемую по определенной траектории относительно поверхности. Ось иглы располагают по нормали к поверхности. Опускаясь во впадины, а затем поднимаясь на выступы во время движения ощупывающей головки по испытываемой поверхности, игла колеблется относительно головки соответственно огибаемому профилю. Механические колебания иглы преобразуются, как правило, в электрические при помощи электромеханического преобразователя того или иного типа. Снятый с преобразователя полезный сигнал усиливают, а затем измеряют его. Щуповые электромеханические приборы, предназначенные для измерений шероховатости поверхности, называют профилометрами, а для записи неровностей поверхности — профилографами.

В связи с несовершенством всех этих методов пока что единственным прецизионным методом определения шероховатости поверхности в нанотехнологии является атомно-силовая микроскопия, которая тоже имеет свои недостатки. Основной из них — малая область скана, позволяющая исследовать только очень небольшой участок поверхности.

Что касается методов уменьшения шероховатости поверхности, то наиболее перспективными являются химическая полировка и лазерная и электронно-лучевая полировки, изучение которых выходит за пределы данного курса. Развитие наноинструментария привело к появлению на отечественном рынке недорогих, но высококласных приборов для измерения шероховатости поверхности. Это, в частности, и исследовательский нанотехнологический комплекс «Умка» на базе сканирующего туннельного микроскопа, производства концерна «Наноиндустрия» (рис. 4.9). НТК «Умка» позволяет выполнять работы, требующие определения характеристик материалов и сред на атомно-молекулярном уровне и их анализа (для определения состояния покрытий и поверхностей обработанных деталей, для исследования электропроводящих



Рис. 4.9. Туннельный микроскоп «Умка». Источник: www.nanotech.ru

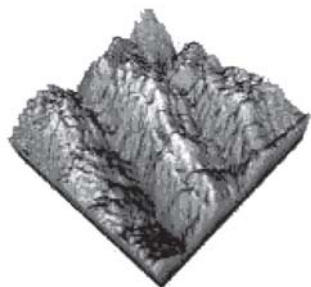


Рис. 4.10. Шероховатая пленка на стенке токамака. Источник: www.nanotech.ru

поверхностей и т. п.). На рис. 4.10 приведена микрофотография (вернее, нанофотография) шероховатой пленки на стенке токамака, полученная с помощью «Умки». Размеры скана — $0,39 \times 0,39$ мкм.

Характеристики входящего в НТК «Умка» сканирующего туннельного микроскопа позволяют использовать его в следующих целях:

- обучение студентов, аспирантов и дипломированных специалистов работам на атомно-молекулярном уровне, а также проведение демонстрационных работ для учащихся старших классов в системе образования;
- осуществление фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ;
- выполнение в производственных лабораториях работ, требующих оценки характеристик материалов и сред на атомно-молекулярном уровне и их анализа (в частности, для анализа состояния покрытий и поверхностей обработанных деталей; экспресс-анализа в криминалистических и медицинских лабораториях и т. п.).

4.5. Механические особенности. Закон Холла–Петча

Среди свойств нанокристаллических материалов в первую очередь необходимо отметить необычайно высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела (индентора), например алмаза или корунда. При измерении твердости по методу Виккерса эффекты, связанные с различием упругих свойств материалов, практически исключаются, так как размер отпечатка измеряется после снятия напряжения. Экспериментально измеренные величины твердости подвержены влиянию таких побочных факторов, как неидеальность поверхности материала, отклонение от нормали к поверхности материала и оси индентора, неправильный выбор времени нагружения и массы нагрузки, а также наличие в материале пор и свободных объемов. В основном твердость материала определяется пределом текучести. Размер зерен оказывает заметное влияние на микротвердость. Это хорошо изучено на металлах, сплавах и ке-

рамике с размером зерен d более 1 мкм, что выходит за рамки общепринятого нанометрового диапазона. Согласно закону Холла–Петча [240, 241]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (4.17)$$

где σ_y — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации; k_y — постоянная. При температуре, соответствующей соотношению $T/T_m < 0,4\text{--}0,5$ (T_m — температура плавления), твердость H_v (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_y эмпирическим соотношением:

$$H_v/\sigma_y \approx 3. \quad (4.18)$$

Отсюда следует размерная зависимость твердости:

$$H_v \sim H_0 + kd^{-1/2}, \quad (4.19)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то при небольшой температуре скорость деформации $d\varepsilon/dt$ равна

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B\sigma\Omega\delta D}{KTd^3}, \quad (4.20)$$

где B — коэффициент пропорциональности; σ — приложенное напряжение; Ω — атомный объем; δ — толщина границы зерна; D — коэффициент зерно-границной диффузии.

Из уравнений следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических свойств, что согласуется с законом Холла–Петча, в рамках которого микротвердость пропорциональна $d^{-1/2}$. Приведенные выражения предсказывают упрочнение материала при уменьшении d . Вместе с тем из них следует, что при нанометровом размере зерен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого, нужно учитывать возможное увеличение коэффициента зернограницной диффузии D при уменьшении размера зерен [242].

В зависимости от размера наночастицы также изменяется и микротвердость наноматериалов, которая при 300 К в 2–7 раз выше, чем у обычного поликристаллического материала. Анализ экспериментальных данных по микротвердости компактных нанокристаллических материалов показал, что закон Холла–Петча выполняется при изменении размера зерна d в интервале от 20 до 500 нм. Для порошков карбида ванадия высказывалось предположение, что его нанокристаллы представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной от 15 до 20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита выглядит как упорядоченный карбид с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного в ней кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в количестве 3,1 масс. % находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре.

Толщина поверхностной фазы не превышает 0,7 нм, или четыре атомных слоя. Естественно, для каждого материала необходимо проводить весь комплекс исследований, поскольку адекватной теории с предикативными свойствами пока нет и не предвидится.

Для наноразмерного состояния закон Холла–Петча не является универсальным. Если несколько независимо полученных образцов нанокристаллического металла имеют зерна разного размера, то твердость таких образцов увеличивается при уменьшении d до 4–6 нм; зависимость H_v от $d^{-1/2}$ подчиняется закону Холла–Петча. Твердость интерметаллидов и сплавов, в которых размер зерна изменяли отжигом, зависит от размера более сложным образом: сначала увеличение d приводит к росту H_v , а затем к уменьшению. Иначе говоря, в случае роста зерен вследствие отжига зависимость Холла–Петча выполняется только при $d > 12$ –20 нм. Противоречивость экспериментальных данных по размерной зависимости твердости наноматериалов может быть следствием разнотекстурности границ раздела. Для алюминий–магниевого сплава даже при неизменном размере зерна ($d \approx 150$ нм) уменьшение степени неравномерности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвердости. По данным электронной микроскопии, последовательный отжиг таких сплавов при 400 К приводил к релаксации границ зерен и их постепенному переходу в равновесное состояние, хотя размер зерен не менялся. Релаксация границ зерен сопровождалась снижением микротвердости.

Среди механических свойств нанокластеров и наноструктур необходимо отметить высокие твердость и пластичность. Прежде всего, твердость наноструктуры должна возрастать с уменьшением размера кластера. В то же время при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов, за счет которого скорость деформации значительно возрастает, а прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между пределом текучести (прочностью) и скоростью деформации. Еще одним фактором увеличения скорости деформации следует считать возрастание коэффициента диффузии при уменьшении размера кластера. До известного предела твердость наноструктуры может превышать твердость крупнозернистых материалов в несколько раз. Так, для нанокристаллических металлов Ag, Cu, Pd, Se, Fe, Ni наблюдалось увеличение твердости с уменьшением размера кластера d до 4–6 нм согласно закону Холла–Петча. Однако, как сказано выше, если увеличивать размер нанокластеров на одном и том же образце путем отжига наноматериала, то закон Холла–Петча выполняется только при $d > 12$ –20 нм.

Другой важной характеристикой наноструктурированных материалов является прочность на растяжение. Выявлены высокие данные прочности на растяжение для наноструктурированных сплавов Al–Cr–Ce–Co, полученных кристаллизацией из аморфных сплавов. Высокая величина прочности на растяжение связана с выделением в аморфной фазе нанокластеров икосаэдрической структуры, покрытой слоем алюминия. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что размеры кластеров, приводящие к уменьшению дефектов и напряжений в наноструктурах, отличаются для оксидов и для металлов, и можно предположить существование более крупных оксидных кластеров [234, 242].

Нанокompозитные покрытия представляют собой новую генерацию материалов. Они состоят как минимум из двух фаз с нанокристаллической и/или аморфной структурой. Нанокompозитные материалы вследствие малого размера составляющих их зерен (не более 10 нм) и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, отличаются от материалов, имеющих размер зерен более 100 нм, демонстрируя совершенно иные свойства. Уникальность наноструктурированных и нанокompозитных покрытий заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз, возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз, а также взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов.

Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости этих покрытий к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость покрытий, что позволяет получать нанокompозитные материалы с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, такими как высокая твердость, упругое восстановление, прочность, жаро- и коррозионная стойкость.

В 2005 г. была предложена концепция создания сверхтвердых нанокристаллических нанокompозитных покрытий, согласно которой такие покрытия должны состоять из свободных от дислокаций нанокристаллитов (твердых фаз) размером 3–10 нм, разделенных прослойкой аморфной фазы размером 1–3 нм. Идеализированная модель сверхтвердого нанокompозитного покрытия показана на рис. 4.11. Нанокompозит состоит из матрицы аморфного нитрида кремния Si_3N_4 с включениями нанокристаллитов TiN и выделениями на тройных стыках зерен нитрида титана. Эти выделения могут быть как нанокристаллитами, так и аморфными. Необходимо отметить, что к наноматериалам не следует относить традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы нанометровых размеров. Объемная доля таких частиц обычно составляет 5–20%. В этом случае логично говорить о модификации традиционных материалов путем введения в их состав определенного количества частиц нанометрового размера [243].

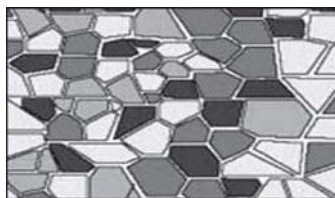


Рис. 4.11. Идеализированное покрытие

Основные факторы, определяющие повышенную твердость наноструктур, — это пластическая деформация с доминирующей ролью дислокаций и силы сцепления между атомами, сжимающие макронапряжения, генерируемые в пленках в процессе их формирования. Возникновение макронапряжений нежелательно и может быть исключено путем тщательного контроля параметров нанесения покрытий. Величина твердости зависит от того, какой процесс является доминирующим в данном интервале размеров зерен. Существует критическая величина характерного размера нанокристаллитов d_c , при которой может быть достигнута максимальная твердость. Наличие такого характерного размера обусловлено тем, что вблизи значения d_c происходит непрерывный переход от микроскопических (описываемых законом Холла–

Петча $H \sim d^{-1/2}$ для обычных поликристаллических материалов) процессов зарождения и движения дислокаций (при $d > d_c$) к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз (при $d < d_c$).

Считается, что в нанокристаллитах размером менее 10 нм источники размножения дислокаций отсутствуют. Принято также считать, что характерный размер нанокристаллитов применительно к нанокристаллическим металлическим материалам может находиться в пределах от 2 до 34 нм. Наноккомпозиты с повышенной твердостью можно разделить на три группы:

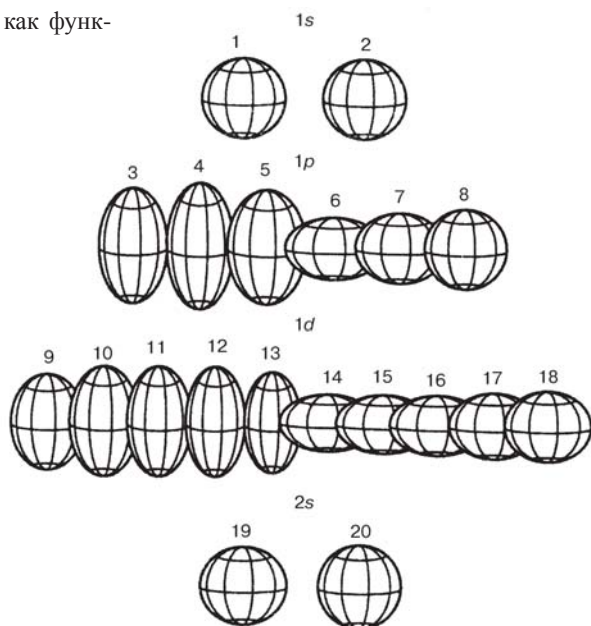
- состоящие из зерен, объединенных в структуры типа колонн; количества вторичной (второй) фазы основного материала недостаточно, чтобы полностью покрыть поверхность всех зерен;
- с плотной глобулярной структурой, которые состоят из нанозерен, полностью окруженных фазой основного материала;
- с плотной глобулярной структурой, состоящей из нанозерен различных материалов или нанозерен с различными кристаллографическими ориентациями и/или структурой решетки, состоящей из одного и того же материала.

Данная классификация, подтвержденная экспериментально, показывает, что происхождение повышенной твердости напрямую связано с размером и формой «строительных блоков», из которых состоят наноккомпозиты. Решающую роль играет геометрия этих зерен. К наноккомпозитам относятся также композиты, включающие макроскопические армирующие волокна и нанокристаллическую матрицу. Примером может служить композит на основе углеродных волокон и нанокристаллической SiC-матрицы.

Твердость является одним из наиболее важных механических свойств, однако недостаточным для выбора того или иного материала для конкретного применения. Во многих случаях вязкость пленки является более важным фактором, чем твердость, поэтому необходимо совершенствовать формирование пленок, в которых твердость сочетается с вязкостью. Вязкость материала — это его способность поглощать энергию в процессе деформации до полного разрушения. Следовательно, вязкость можно увеличить, если удастся затормозить или уменьшить инициирование и распространение трещин. Есть несколько способов достижения этой цели:

- сделать ударную вязкость фаз пластичной, т. е. добавить некоторые пластичные фазы (металлы) в керамические матрицы;
- использовать ударную пластичность нанофаз, основанную на преломлении трещин либо их разветвлении или же скольжении вдоль границ зерен;
- использовать ударную пластичность многослойных структур, основанную на чередовании многочисленных хрупких и вязких тонких слоев;
- создать условия для развития волокнистой или нанотрубчатой ударной вязкости, основанной на мостиковой связи или расфокусировке трещин;
- использовать ударную вязкость, при которой часть поглощенной энергии затрачивается на фазовые превращения;
- использовать ударную вязкость при сжимающих напряжениях, что препятствует началу образования трещин путем их залечивания.

Рис. 4.12. Форма кластеров как функция электронной структуры



Механические свойства отдельно взятых наночастиц весьма сильно зависят от их строения и формы: чем ближе форма наночастицы к идеальной, тем выше ее механические свойства. Рассмотренные ранее магические числа для нанокластеров соответствуют наиболее совершенным формам наночастиц. Магические кластеры обладают (с достаточной степенью точности) сферической симметрией. Поэтому их электронные состояния определяются значениями орбитального момента L и радиального квантового числа n . Если энергетическая оболочка заполнена не полностью, то кластер испытывает искажение и его форма отклоняется от сферической (рис. 4.12). Такая структура впервые была обнаружена в кластерах простых одновалентных щелочных металлов, таких как натрий и калий. Позднее аналогичная структура была обнаружена для кластеров из Al, Ga, In, Zn, Cd [243].

Используя металлические нанокластеры в качестве строительных блоков, можно создавать новые типы кристаллов (кластерные кристаллы). В этом случае решетка образуется кластерами, а не обычными ионами. Такие твердые тела аналогичны молекулярным кристаллам. Джозефсоновский перенос заряда между соседними сверхпроводящими кластерами в принципе должен приводить к макроскопической сверхпроводимости [243].

В настоящее время основной проблемой является определение ударной вязкости тонких пленок [244]. Известно порядка пятнадцати покрытий, имеющих твердость ~ 80 ГПа, и шесть покрытий с твердостью 100 ГПа и более. Это тройные нанокompозиты, а также четырехслойные нанокompозиты. Данные покрытия представляют интерес потому, что они демонстрируют возможность получения материалов с твердостью более высокой, чем твердость алмаза [243].

4.6. Междисциплинарные области использования наноразмерных материалов и композитов

Несмотря на уже имеющиеся реальные успехи нанотехнологий во многих аспектах человеческой деятельности, начнем с того, что имеет к нам всем самое непосредственное отношение. Это медицина и здоровье человека. За последние 10 лет число публикаций по проблемам наномедицины в мире выросло более, чем в 10 раз. Жизненные системы любого организма, в том числе и человеческого, управляются молекулярными взаимодействиями, реализуемыми на уровне наномасштаба. Молекулярные строительные блоки жизни (протеины, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы) являются примерами материалов, обладающих уникальными свойствами в наноразмерном состоянии. Расширение наших возможностей в сфере определения индивидуального набора генов вызовет переворот в диагностике и терапии и позволит создать новые лекарственные препараты, новые пути доставки лекарств. Появятся возможности охарактеризовать химические и механические свойства клеток, включая такие процессы, как деление клеток и их передвижение. Станет возможным использование в качестве лекарств плохо растворимых веществ после перевода их в наноразмерное состояние. Применение молекулярных сит позволит направленно фракционировать безвредные вирусы и быстро находить пути их разрушения. С помощью нанотехнологий уже возможно создание биоимплантатов с повышенной надежностью к отторжению и сенсорных систем, сигнализирующих о сбое в работе организма.

Биосовместимые наноматериалы медикотехнических изделий, контактируя с биосредой, сохраняют собственные параметры, обеспечивая заданное функционирование изделий, и не вызывают иммунных реакций среды. Они чаще всего применяются для медицинских имплантатов в ортопедии, стоматологии, сердечно-сосудистой хирургии с целью восстановления нарушенных либо утраченных функций органов. Такие имплантаты испытывают механические и биологические воздействия, поэтому обычно имеют комбинированную конструкцию, включающую прочную основу из биоинертного металла и покрытие из биоактивного материала [245]. К ним также относятся биоматериалы, не содержащие металлов (например, гидрооксипатит) [246, 247].

С целью эффективной доставки лекарственных препаратов применяются наночастицы биodeградируемых материалов (природные или синтетические полимеры, липиды), а также металлов. Наночастицы должны обладать иммуногенностью, отсутствием токсичности, способностью к переносу достаточного количества лекарственного препарата и освобождению его в оптимальной дозе [248]. При внутривенном введении наночастицы быстро выводятся из крови, аккумулируясь преимущественно в клетках печени. Кроме того, они применимы для адресной доставки лекарств. Терапевтические и диагностические агенты (препараты) могут быть инкапсулированы, привязаны к наночастицам или адсорбированы на них. Благодаря малому размеру и функционализации, которая обеспечивается путем модификации поверхности наночастиц синтетическими полимерами, корпускулярные наночастицы нацелены на определенный тип клеток и поступают в заданный сектор организма после

системного введения. Функционализация поверхности наночастиц позволяет повысить время их циркуляции в сосудистом русле и избежать неспецифического распределения. Для покрытия наночастиц особенно часто используется полиэтиленгликоль, при этом создается эффект «стерической стабилизации». Его молекулы формируют защитный гидрофобный слой на поверхности наночастицы, который препятствует захвату наночастиц клетками системы фагоцитов [249].

Серьезной задачей нанотехнологии в медицине является разработка диагностических биочипов для экспресс-анализа различных заболеваний и состояния организма. Ведущей организацией в России по разработке и производству биологических микрочипов (биочипов) является Институт молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта РАН (г. Москва) и его дочерние фирмы, основная цель которых — коммерциализация результатов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, проводимых в этой области.

Разработанные технологии позволяют реализовывать как двухмерные чипы, так и трехмерные. Фотография двухмерного чипа приведена на рис. 4.13, реальный размер подложки составляет единицы миллиметров. На двухмерных чипах влияние подложки велико, она вносит существенную неоднородность в молекулярные взаимодействия и приводит к уменьшению стабильности комплексов между зондами и анализируемыми молекулами. В то же время в гелевых биочипах взаимодействие между молекулами примерно такое же, как в растворе. В трехмерной конфигурации ячеек в гелевых биочипах общее число иммобилизуемых молекулярных зондов на 2–3 порядка выше, чем в поверхностных биочипах (рис. 4.14). Это позволяет получать более сильный и достоверный флуоресцентный сигнал при проведении анализа.

Основой биочипов является матрица полусферических гидрогелевых ячеек (диаметром около 100 мкм), каждая из которых содержит молекулярные зонды, специфичные к одной из множества биологических молекул или их фрагментов (например, последовательностям ДНК или РНК, белкам). На 1 см² может быть размещено до тысячи ячеек биочипа для анализа мутаций, определяющих предрасположенность к различным наследственным и онкологическим заболеваниям, для обнаружения патогенных бактерий и вирусов и выявления их лекарственно-устойчивых форм [250].



Рис. 4.13. Увеличенное изображение биочипа

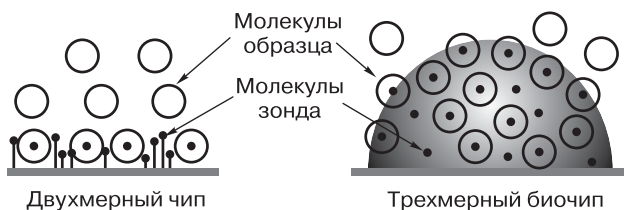


Рис. 4.14. Двухмерный и трехмерный чипы

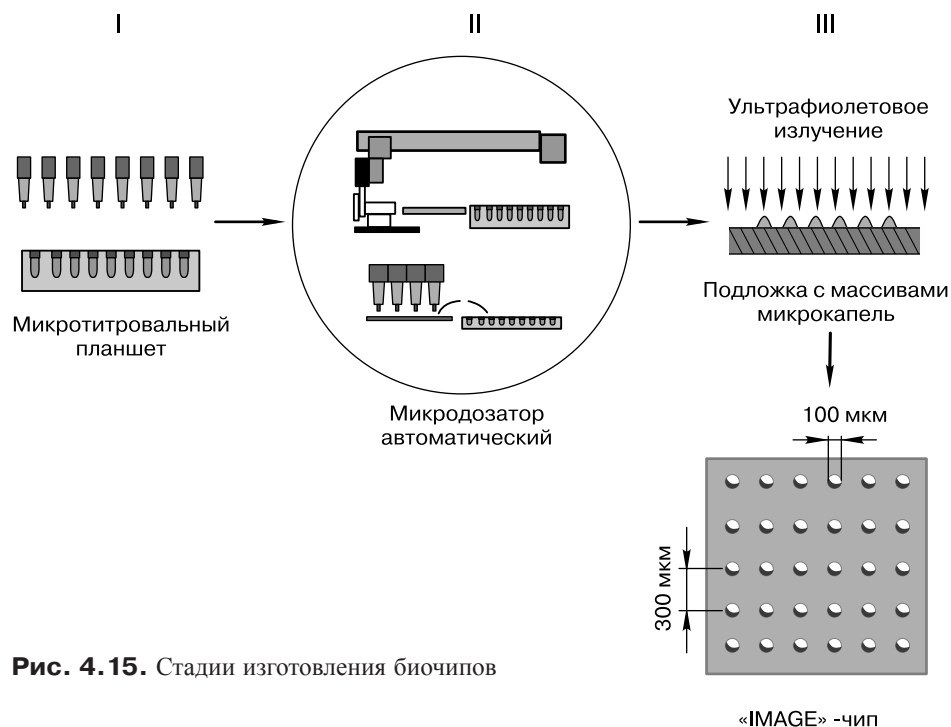


Рис. 4.15. Стадии изготовления биочипов

На первой стадии (рис. 4.15, I) изготавливаются наноконпозиции, содержащие биологически активное соединение, служащее зондом при анализе, и мономеры для формирования гидрогеля. Эти наноконпозиции с помощью дозаторов переносятся в микротитровальные планшеты. На второй стадии (рис. 4.15, II) композиции из микротитровальных планшетоов переносятся на нефлуоресцирующую плоскую подложку (стекло, пластик, металл и т. д.) в виде массива микрокапель с помощью автоматического микродозатора (робота). На третьей стадии (рис. 4.15, III) массивы микрокапель подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения для инициирования процесса фотополимеризации. Для экспресс-анализа достаточно размазать по поверхности биочипа капельку биологической жидкости (кровь, слюна, моча и пр.), и компьютерная программа проведет моментальный экспресс-анализ и выведет информацию на дисплей, как это показано на рис. 4.16.

Не менее важным аспектом деятельности являются биотехнологии в сельском хозяйстве. Нанобиология позволяет создать сконструированные на молекулярном уровне биоразрушаемые химикаты для питания растений и защиты от насекомых, улучшить генофонд животных и растений, снабдить новыми генами и лекарствами животных и растения. Наиболее перспективным считается создание основанной на наномассивах технологии тестирования ДНК, которая позволит растениеводам узнать, какие гены активизируются в растении при засолении почвы или засухе. Применение нанотехнологии в сельском хозяйстве только начинает становиться более или менее существенным.

Следует отметить, что все эти направления прямо или косвенно могут воздействовать на человека, его здоровье и качество жизни. Необходимо изучать потенциальные риски, связанные с применением наноматериалов, а также разрабатывать способы регулирования порядка использования продуктов на основе нанотехнологии. Требуется исследование, касающиеся транспортировки произведенных материалов, их влияния на окружающую среду, методов оценки полного жизненного цикла наноматериалов.

Улучшению качества жизни будет способствовать технология «поток через конденсатор», созданная для опреснения морской воды с десятикратной экономией энергии. Этот же процесс реализуется при изготовлении электродов с сильно развитой поверхностью, которые проводят ток за счет ориентированных углеродных нанотрубок.

Поскольку будущее человечества связано с его экспансией за пределы Земли, наноструктурные материалы и приборы помогут решить многие вопросы длительных управляемых полетов в космос. Наноструктурирование позволит по-новому проектировать легкие высокопрочные и термостойкие материалы для самолетов, ракет, космических станций и межпланетных зондов. Синтез наноструктурированных материалов в невесомости и в вакууме позволит создавать такие материалы, получение которых невозможно на Земле. Проектирование материалов методом поатомной сборки, если будет осуществлено в реальности, а не в мечтах, позволит создавать устройства с заданными физическими и электронными свойствами. Например, аморфный сплав из циркония, титана, меди, ниобия и бериллия обладает твердостью, упругостью, прочностью и стойкостью, в два раза превышающими характеристики стали. Этот аморфный сплав получен охлаждением с низкой скоростью 1 К/с из жидкого состояния. Можно ожидать также появления: маломощных, радиационно-защищенных, высокопроизводительных компьютеров, наноборудования для микроспутников (уже имеется), авиационной электроники, появившейся благодаря наноструктурированным сенсорам и нанoeлектронике, эффективных теплозащитных и износостойких наноструктурных покрытий.

Что касается глобальных проблем на самой Земле, то разработка новых наноструктурных материалов и композитов будет способствовать решению вопросов окружающей среды, экологии и тесно связанных с ними проблем энергетики. Частицы золота диаметром менее 3–5 нм обнаруживают каталитические свойства, поскольку такие кристаллы имеют особенную (икосаэдрическую) форму, и это позволит создать сверхэффективные и долговечные катали-

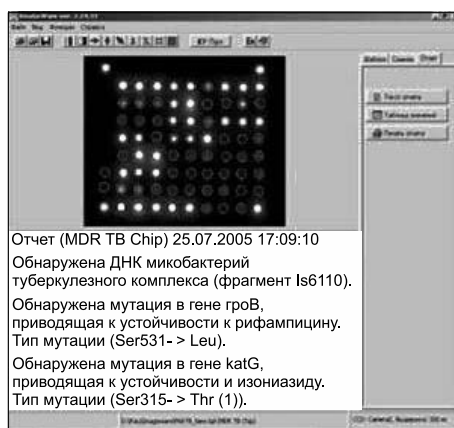


Рис. 4.16. Отчет биочипа. Источник: <http://www.biochip.ru/lab/>

заторы, в том числе и для нейтрализации выхлопных газов автомобилей и промышленных выбросов. Цеолиты с размерами пор в трехмерном пространстве менее 1 нм служат для очистки нефти и нефтепродуктов. Полимерные материалы с повышенной износостойкостью пригодны для замены в автомобильной промышленности дефицитных металлов. Нанокерамика позволит решить проблему керамического двигателя.

В развитых странах около 20% электроэнергии расходуется на освещение. Применение светодиодов для этих целей существенно сократит эту цифру. Полупроводники, используемые для изготовления светоизлучающих светодиодов, работают следующим образом: электроны полупроводника захватываются в наноразмерные ячейки, и когда электроны из этих ячеек возбуждаются электрическим током, они испускают свет определенного цвета (длины волны), определяемого размером ячейки, числом ячеек и комбинацией атомов, использованных в конструкции ячеек.

В области энергетики нанотехнологии позволят создать высокоэффективные и экологически абсолютно чистые преобразователи солнечной энергии, топливные элементы и материалы для аккумулялирования, хранения и транспортировки водорода. Долгосрочные исследовательские программы в химической промышленности нацелены на использование кристаллических материалов в качестве носителей катализаторов с контролируемыми размерами пор в интервале порядка 1 нм (их применение ныне уже является основой индустрии с оборотом более 30 млрд долл. в год); разработку вырабатываемых нефтяной промышленностью упорядоченных мезопористых материалов с размерами пор в интервале от 10 до 100 нм, широко используемых для удаления ультратонких загрязнений.

В области государственной безопасности и обороноспособности страны нанотехнологии должны обеспечить информационное доминирование с помощью прогрессивной наноэлектроники: комбинированных нано- и микро-механических приборов контроля систем ядерной защиты, более легкого и безопасного оборудования для транспортных систем, измерения, контроля и нейтрализации загрязнителей, дистанционно управляемых беспилотных микроустройств, микророботов, интеллектуальных высокоточных автоматизированных систем вооружения ближнего и среднего радиуса, технологий типа «Стелс» и одновременно методов защиты от их применения («ковать не только меч, но и одновременно щит»); самозалечивающегося и саморемонтирующегося военного оборудования и т. д. [56].

Из того, что опубликовано и рекламируется в открытой печати, следует



Рис. 4.17. БПЛА

упомануть оборудование для беспилотных летательных аппаратов (типа Global Hawk, рис. 4.17) и другой техники. Высокая точность системы навигации и быстрота определения скорости транспортного средства, на котором эта система установлена, зависит от встроенных МЭМС-сенсоров и МЭМС-акселерометров. Эти сенсоры изготовлены с помощью УФ-наноитографии и последующей микросборки (рис. 4.18).

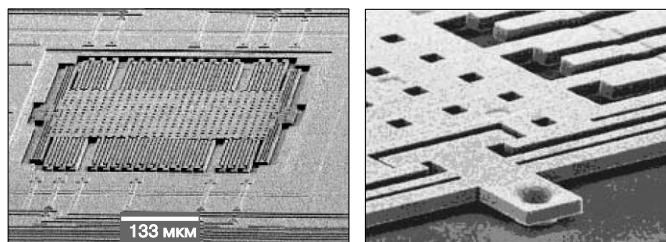


Рис. 4.18. МЭМС-сенсоры и акселерометры

В последнее время вызывают значительный интерес проблемы, связанные с освоением нанометрового диапазона размеров элементов техники различного назначения. Особенно это касается микро- и нанoeлектроники, материаловедения, физики, химии, биологии, наноразмерного состояния и ультрадисперсных частиц и ряда других областей научной деятельности. После изобретения туннельно-зондового и атомно-силового микроскопов открылась реальная возможность манипулировать отдельными атомами или наноразмерными частицами и даже выстраивать из них упорядоченные структуры на атомно-молекулярном уровне [33].

С точки зрения познания окружающего мира и физических законов микро- и наномира, эти возможности трудно переоценить, но с точки зрения практического и, тем более, промышленного применения вопрос использования подобных технологий пока остается открытым, поскольку они относятся к индивидуальным методам обработки материалов (последовательное движение инструмента от точки к точке), а массовое промышленное развитие технологий возможно только на основе групповых методов обработки, при которых в одном технологическом цикле обрабатывается сразу или все изделие, или его значительный фрагмент [55, 118]. Использование групповых методов обработки прогрессивно с точки зрения развития технологического оборудования в направлении увеличения размера изделий (например, полупроводниковых подложек в процессах микротехнологии), запускаемых в одном цикле на обработку, но до бесконечности эта эволюция продолжаться не может. В настоящее время диаметр подложек в микроэлектронике достиг 300 мм и намечается переход на 450 мм подложки, как это иллюстрирует рис. 4.19. Однако в скором времени возможности технологии по равномерной обработке всей поверхности подложек будут исчерпаны.

Для нанoeлектроники групповые методы обработки пока не разрабатывались, и проблема эта даже не обсуждалась на более или менее практическом уровне. Примером нового витка разви-

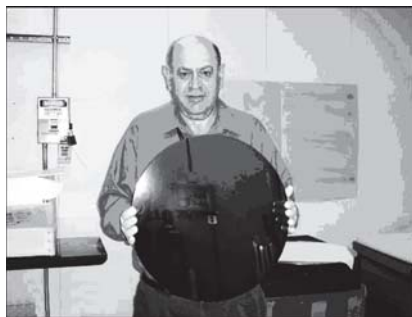


Рис. 4.19. Подложка диаметром 450 мм

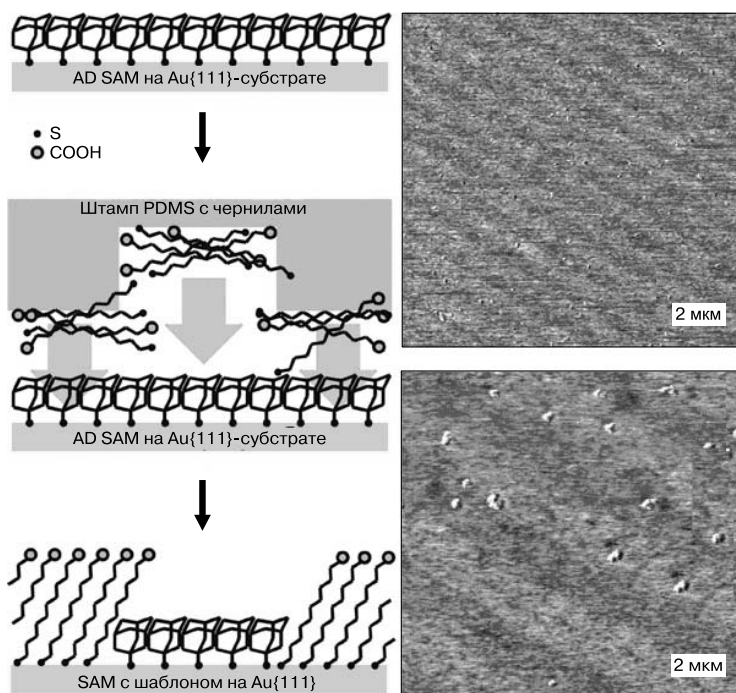


Рис. 4.20. Печать с микросмещением. Источник: http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=1110

тия принципа групповых технологий служит новая технология производства микро- и наноструктур. Ее предварительное название — печать микросмещением (рис. 4.20). Она позволяет производить высокоточное нанесение молекулярных шаблонов раствором молекул на микро- и нанокomпоненты отдельных молекул. Изготовление наноструктур этим способом не требует наличия сверхчистой комнаты или других специфических дорогостоящих условий. Отсутствует такой недостаток микроконтактной печати, как снижение точности печатания вблизи углов штампа. Эта проблема решена путем использования самособирающихся мономерных пленок, содержащих молекулы адамантана. В первую очередь печать микросмещением будет применяться в нанoeлектронике, производстве чипов и наносенсоров.

Просматривается необходимость каким-либо образом инициировать дальнейшую разработку и развитие групповых методов обработки. Вполне вероятно, что дальнейшая эволюция технологии микро- и нанoeлектроники пойдет по пути развития принципов самоорганизации и самокоррекции создаваемых элементов и на основе результатов экспериментальных исследований, связанных с фрактальными методами создания организованных и упорядоченных структур. Ведущаяся интенсивная разработка методов получения и исследования фрактальных структур и объектов позволяет надеяться на определенные успехи на этом пути.

4.7. Фундаментальные и прикладные аспекты наномедицины и нанобиологии

Как уже отмечалось в разд. 4.6, наиболее важными для жизнедеятельности любого человека являются наномедицина и нанобиология, поскольку их развитие сулит не только существенное продление человеческой жизни и избавление от многих болезней, в том числе и генетических, но и возможный переход человечества на качественно новую ступень развития. Мы склонны полагать, что заложенная в нанонауке возможность конвергенции органического и неорганического мира таит в себе такие перспективы, которые мы даже сейчас не можем представить и осмыслить.

Нанобиотехнологии в недалеком будущем могут стать одним из наиболее перспективных направлений научно-технического прогресса. При этом необходимо определиться заранее с терминологией, так как относительно этого направления высказываются самые разные мнения. С одной стороны, существует точка зрения, что любые технологии, использующие биологические объекты, априори являются нанотехнологиями, так как все живые системы являются сложными молекулярными комплексами, в которых большинство молекул являются наноструктурами. Тем более это касается генной инженерии. С другой стороны, существует и иная точка зрения: к нанобиотехнологии относятся только те, конечным продуктом которых являются наноразмерные электромеханические устройства, такие как нанороботы или наноперехлестатели на основе белков или нуклеиновых кислот. Скорее всего, истина лежит посередине. Разумеется, все биотехнологии не могут рассматриваться как нанотехнологии, так как конечным продуктом большинства биотехнологических процессов, как правило, являются организмы (бактерии, растения, животные), чьи размеры относятся в лучшем случае к микроуровню. Если же в результате технологического процесса получается наноразмерная конструкция (белок, олигонуклеотид, липосома), то важно, чтобы она не просто была выделена из организма-продуцента, но именно была сконструирована, что подразумевает понимание структуры, механизма действия и технологии самого процесса сборки или модификации. Очевидно, что к нанобиотехнологиям можно отнести и работы по изучению на модельных биологических системах действия химических наноструктур (фуллеренов, магнитных наносорбентов, нанотрубок и т. п.), которые затем могут иметь медицинское значение. Технологии их применения на человеке — это скорее наномедицина, но подбор условий и изучение механизмов действия на клеточных культурах, органеллах, биомacroмолекулах, и тем более на живых организмах разного уровня вполне можно отнести именно к области нанобиотехнологии.

Дать точное однозначное определение, что есть нанобиотехнология и чем она отличается от некоторых разделов биохимии или, например, генной инженерии, крайне сложно. Это междисциплинарная область, где применяются самые разные подходы, используемые и в других областях науки. Это также трудно определить как границу между биофизикой и физико-химической биологией или биохимией и биоорганической химией. Более конструктивно в каждом конкретном случае рассматривать, является ли технологический

продукт наноструктурой по своим размерам, был ли он специально сконструирован для определенных технологических целей и основано ли его получение на понимании структурной организации и механизма действия. При этом он может быть или результатом действия некоторой «биологической машины» — продуцента или сам направленно воздействовать на живые системы [251].

Основными объектами воздействия для современной медицины являются клетка и макромолекулы, но размеры клеток человека лежат в диапазоне от 7 до 20 мкм, а диаметр двойной спирали ДНК составляет 2,4 нм, поэтому диапазон «нано» в медицине и биологии существенно отличается от физического и химического «нано». Существенные свойства наночастиц в организме определяются как химическим строением молекул, входящих в их состав, так и их размерами, формой и свойствами поверхности [252].

Определение «наномедицины», данное в работе [253], звучит следующим образом: «Наука и технология диагностики, лечения и предупреждения болезни и травматического повреждения, облегчения боли и сохранения и улучшения здоровья человека, использующие молекулярные инструменты и молекулярные знания о теле человека». В соответствии с этой точкой зрения наномедицина включает в себя пять перекрывающихся областей:

- аналитические методики и инструменты для диагностики *ex vivo*, использующие нанонауку;
- визуализация нанообъектов;
- поддержка химии и технологий, которые создают наноматериалы и наномашин;
- нанолечения, включая биологически активные вещества и системы доставки лекарств;
- перенос результатов лабораторных исследований в клиническую практику, включая промышленное масштабирование, аттестацию, регуляцию и оценку безопасности и эффективности.

Как видно, акцент в наномедицине и нанобиологии переносится с нанообъекта на нановоздействие, что существенно отличается от подхода нанохимии и нанофизики. При этом особое внимание уделяется инструментарию.

Известно, что доставка лекарственных и диагностических субстанций в заданное место эффективнее, чем в среднем по организму. Поэтому одна из актуальных задач — это развитие технологии направленного транспорта лекарств, в идеале направляемого самой мишенью, подобно тому как лимфоциты и стволовые клетки перемещаются к зоне воспаления по градиенту концентрации медиаторов воспаления. Такой транспорт может быть реализован разными путями.

Механизм пассивного нацеливания наблюдается в зонах воспаления, где капилляры имеют более крупные поры, чем в нормальных тканях, что позволяет использовать наночастицы, размеры которых больше диаметра пор в нормальных тканях, но меньше диаметра пор в воспаленных тканях. Поэтому из зоны кровотока они могут попадать только в воспаленные или опухолевые ткани. Для опухолей предельный размер пор ~200 нм.

При естественном механизме мишенями для наночастиц являются клетки моноцитарно-макрофагальной системы (фагоциты), основной задачей кото-

рых является поглощение бактерий и вирусов с целью их уничтожения и формирования иммунного ответа. Указанное свойство наночастиц используют при конструировании вакцин. Загрузка наночастиц антигеном болезнетворного микроорганизма (вируса или бактерии) приводит к избирательной доставке этого антигена в антиген-представляющую клетку естественным путем. Этот прием очень эффективен [254].

Механизм активного нацеливания является самым эффективным способом направленной доставки. Осуществляется посредством присоединением к наночастице молекулы, которая специфически связывается с клеткой-мишенью. Это так называемая концепция «волшебной пули» (конъюгата лекарственного вещества и молекулярного адреса — вещества, имеющего рецептор на клетке-мишени). В идеале, куда бы «волшебная пуля» ни вводилась, она найдет клетку-мишень и проникнет в нее [252]. На рис. 4.21 приведена микрофотография, на которой показано, как наночастицы золота прикрепляются к раковым клеткам и облегчают диагностику, отражая направленный на них свет.

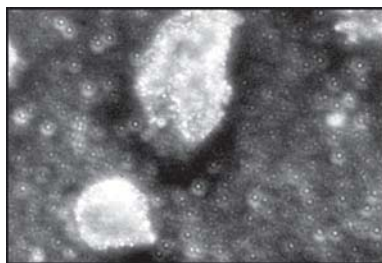


Рис. 4.21. Прикрепление наночастиц к раковым клеткам. Источник: <http://www.gatech.edu/>

С точки зрения практической медицины, можно выделить следующие направления развития нанобиотехнологий:

- биосенсорные нанодиагностикумы;
- использование наночастиц как контейнеров для доставки лекарств;
- использование наночастиц в качестве лекарств;
- разработка нанороботов для медицинских применений;
- синтез искусственных геномов на основе ДНК, как саморазмножающихся систем;
- применение нанотехнологии в регенеративной медицине (тканевая инженерия) [255].

Проведение медицинской диагностики заболеваний путем непосредственного наблюдения за молекулярными системами позволяет снизить ограничения традиционных методик, связанные с низкой чувствительностью и производительностью.

Технологии живых систем перспективны с точки зрения контролируемого создания наноустройств различного назначения. Принципиально важной особенностью биологических систем является способность к самовоспроизведению, поэтому целесообразно начать разработку в области создания минимальной искусственной биосистемы, способной самостоятельно выполнять лишь одну базовую функцию — воспроизводить саму себя. В настоящее время технологический задел в области создания самовоспроизводящихся геномов определяется производительными мощностями современного оборудования для синтеза последовательностей ДНК и позволяет в настоящее время синтезировать геном простейшего микроорганизма за 1 неделю. В России имеются

необходимая компонентная база и коллективы с опытом синтеза (конструирования) олигонуклеотидных конструкций. Теоретическая база для конструирования искусственных геномов создана в рамках исследований в области биоинформатики и системной биологии, по которым Россия имеет приоритетные заделы, подтвержденные публикациями в рейтинговых международных изданиях [256].

Специфический интерес с точки зрения наномедицины и нанобиологии представляют фотохимические наносистемы, в которых процессы осуществляются на супрамолекулярном, молекулярном и наноструктурном уровне, особенно для органических систем, поскольку органическая химия имеет прямое отношение к жизнедеятельности человека. Самой общепользуемой областью в этом плане является фотохимическое обеззараживание, как при прямом воздействии УФ-излучением, так и при применении фотохимического катализа, например, на диоксидах титана, для фотодеструкции многих видов бактерий и вирусов, находящихся как в воде, так и на поверхностях различного вида [257]. Интенсивно развивается фотодинамическая терапия, в основе которой лежит использование светочувствительных материалов, известных как сенситизаторы. Эти вещества способны выделять «реактивный кислород», уничтожающий раковые клетки, что особенно эффективно при лечении рака легких. Однако существующие на сегодняшний день сенситизаторы разлагаются под воздействием солнечного света, что ограничивает их практическое применение. Кроме того, они токсичны и оказывают побочный эффект на организм человека. В этом отношении более перспективна боронейтронозахватная терапия лечения злокачественных опухолей, основанная на доставке к опухоли препарата с высоким содержанием изотопа B^{10} и последующем облучении этого участка организма потоком тепловых нейтронов. В результате ядерной реакции выделяются α -частицы, разрушающие раковые клетки. Недостатком этого метода лечения является необходимость использования ядерного реактора.

Разработан препарат оригинального состава: наночастицы золота на основе геля и органическое соединение, содержащее серу. Препарат вводят в кожу с последующим проникновением вещества внутрь организма, как это показано

на рис. 4.22. Технология защищена патентом РФ № 2012141737 от 01.10.2012. Общие методология и разработанные в ходе этих экспериментов технические приемы могут быть использованы для разработки лекарственных форм препаратов наночастиц для косметологии, лечения онкологических заболеваний кожи в медицине и ветеринарии, наиболее распространенных форм эпидермальных злокачественных новообразований.

Важное значение приобретают результаты фотохимических исследований в биологии, что позволяет не только

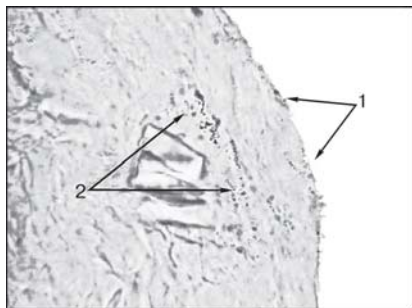


Рис. 4.22. Микрофотография наночастицы для доставки лекарств. Источник: <http://nano.cancer.gov/>

понять процессы, протекающие в живых организмах, в частности в органах зрения, но и использовать светочувствительные биологические материалы в технических средствах фотоники. Фотохромные средства защиты от мощных световых импульсов предотвращают необратимое повреждение органов зрения.

Особое внимание привлекает разработка фотоуправляемых биосенсоров и систем фоторегулирования биологической активностью, в частности ферментативных окислительно-восстановительных реакций [258].

В работах на клеточном уровне возникает необходимость проведения качественного и количественного анализа вещества и определения его ультрамикрореконцентраций. Это требует разработки специфических и высокочувствительных методов регистрации, например применения магнитных частиц и последующего детектирования параметров их магнитного поля. Преимущество магнитных частиц состоит в том, что они могут управляться внешним магнитным полем, а связывание поверхности этих частиц с биологически активными веществами обеспечивает их применение для избирательного воздействия с клетками, макромолекулами и другими биологическими структурами. Магнитные частицы используют в биосенсорах для диагностики, для клеточного сортирования (метод иммуномагнитной сепарации клеток), для выделения и очистки биологически активных веществ из сложных смесей, для адресной доставки лекарств в зоны патологии, при лечении злокачественной опухоли [259].

Наноразмерные частицы железа и магния стимулируют процессы регенерации экспериментальных полнослойных ран локальной магнитной гипертермией, сокращая период полуживления ран на 30–60% по сравнению с контрольными животными. Степень появления ранозаживляющего действия зависит от вида элемента (магний или железо) и вида основы-носителя. Приготовленные биологически активные препараты на основе наночастиц железа и магния имеют кроме металлической фазы, оксидную (гидроксидную), образующую защитную оболочку. Она предохраняет препарат от быстрого растворения, обеспечивает пролонгированное действие, ускоряя заживление экспериментальных полнослойных ран [260].

Прикрепление биомолекул к поверхности металлических наночастиц или иных наноструктур за счет физической адсорбции или ковалентного связывания с тиол-модифицированными группами биомолекул называют функционализацией, а сама функционализированная наночастица называется биоконъюгатом или просто конъюгатом [261]. Одним из наиболее перспективных направлений использования металлических наноструктур является применение золотых наноболочек для диагностических целей. Основная идея этого подхода заключается в комбинировании молекулярного узнавания (например, антиген–антитело или ДНК–ДНК-гибридизации) и высокой рассеивающей способности наночастиц, конъюгированных с биомолекулами-зондами. Золотые наностержни и наноболочки представляют очень перспективную платформу для селективной фототермической лазерной терапии раковых опухолей [262]. Магнитные наночастицы могут успешно применяться и для детектирования путей эволюции и миграции стволовых клеток костного мозга в поврежденный орган и регенерации различных тканей [263].



Рис. 4.23. Модель «золотого» фуллерена. Источник: http://www.eurekalert.org/pub_releases/2006-05/dnnl-bmr051206.php

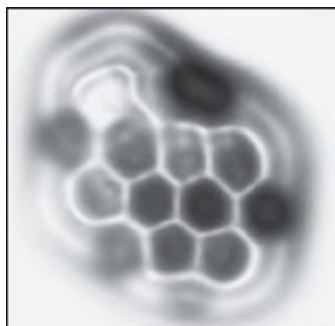


Рис. 4.24. Компьютерные чипы с интегрированными живыми клетками

Идеальным биосовместимым материалом для организма является такой, который обладает низкой реактогенностью и не оказывает отрицательного воздействия (ни он, ни продукты его деградации) на организм при длительном воздействии. С этой точки зрения, наиболее подходящим материалом является углерод — основа органической жизни. Поскольку в основе любой органической молекулы лежит цепочка углеродных атомов, интерес должны вызывать цепочечные углеродные структуры. Абсолютная биологическая совместимость углерода была предсказана еще в 1975 г. на основе предположения, что углерод, с отсутствующими свободными ковалентными связями, не будет оказывать химического и физического влияния на ткани реципиента, и не будет вызывать клеточных реакций на инородное тело [264]. С этой точки зрения, фуллерены являются основой для биологически совместимых биоимплантов. Примером могут служить полученные недавно фуллереноподобные структуры из золота (рис. 4.23). В отличие от углеродных фуллеренов, состоящих из 60 атомов углерода, золотые «наноклетки» состоят из 16, 17 или 18 атомов благородного металла, диаметр золотых наноструктур — всего 6 Å. Внутри такой наноклетки можно поместить один-единственный небольшой по размерам атом, например атом водорода. Новые наноструктуры назвали «полые золотые клетки».

Одной из аллотропных линейно-цепочечных форм углерода, впервые синтезированной в 1959 г. [265] и обнаруженной в природе в 1968 г., является карбин. Уникальная электронная структура карбина, обусловленная *sp*-типом связи атомов углерода в цепочке (одиночная и двойная связи), предполагает множество интересных физических и химических свойств, в том числе и медицинских. Цепочечный углерод ближе к природным тканям как по своей первичной структуре, так и по вторичной (способность образовывать плотноупакованную структуру, напоминающую структуру клеточных оболочек и мембран). Причем установлено, что живые организмы сами способны синтезировать линейный углерод.

Плотнупакованная структура *sp*-цепочек углерода состоит из параллельных цепочек и является прекрасной организующей поверхностью для ориен-

тированного осаждения на ней молекул белков и липидов, поскольку расстояние между цепочками, равное 5 \AA , совпадает с межмолекулярными расстояниями у большинства органических молекул (рис. 4.24). Другими словами, она задает первичную ориентацию биологических молекул в живых организмах, что весьма важно для обеспечения идеальной биосовместимости. Кроме того, ориентированные слои *sp*-углерода способны менять параметр решетки, т. е. являются лабильными, пропускают ионы и молекулы жидкостей, действуя как молекулярный фильтр. Последнее свойство объясняется слабым ван-дер-ваальсовским взаимодействием цепочек между собой, что делает возможным их раздвигание при взаимодействии с молекулами и ионами. Важнейшим преимуществом *sp*-углерода по сравнению с другими углеродными материалами является отсутствие у него канцерогенности. Так, например, альфа-бензопирен, состоящий из пяти бензольных колец, является сильнейшим канцерогеном, потому что он идеально встраивается в молекулу ДНК, меняя ее генетический код [266].

Развитием работ по углеродным материалам являются исследования по синтезу жестких «супермолекул», состоящих из самых больших жестких углеродных колец, которые когда-либо удавалось получить. Молекулы размером 5–6 нм являются будто бы увеличенной копией простейших органических структур, где атомам соответствуют бензольные кольца, а «связям» — углеродные цепочки. Подавляющее большинство наноустройств содержит либо нанотрубки (углеродные цилиндры), либо фуллерены (углеродные сферы), которые обладают постоянной формой и исключительной жесткостью. Новые молекулы должны заполнить нишу углеродных панелей.

На основе нанотрубок была реализована попытка создать интерфейсы между полупроводниковой электроникой и нервными клетками, причем отдельные живые клетки не только способны длительное время жить *in vitro*, передавать и принимать сигналы на матрицу нанотранзисторов, но и создавать между собой разветвленные нейронные сети. Время жизни клеток зависит от ряда параметров: состава питательного раствора, интенсивности их использования и т. д. На этой же основе был создан нейрочип, в котором клетки самоорганизуются и сами создают сложные разветвленные нейронные связи между собой (рис. 4.25).

Одной из важных медицинских проблем, затрагивающих жизнедеятельность человека, является минерализация мягких тканей и органов — это кальцификация сердечных клапанов, аорты, магистральных и коронарных артерий. Основным минералом как костной ткани, так и патологических образований является гидроксилapatит и в меньшей степени другие фосфаты кальция. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что эти образования состоят из кристаллов нанометрового

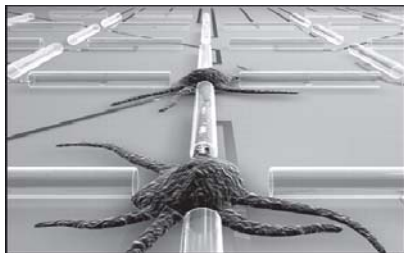


Рис. 4.25. Нейросеть живых клеток, связанных между собой нанотрубками. Источник: <http://www.newscientist.com/section/tech>

диапазона. Процессы зарождения и роста кристаллов кальциевых фосфатов в организме определяются физико-химическими условиями и термодинамически регулируются пересыщением и местными концентрациями органических макромолекул в биологических жидкостях. Однако до сих пор природа и химический состав биологических жидкостей, ответственных за физиологическую и патологическую минерализацию, остаются невыясненными [267].

В существующей модели костной минерализации [268] образование нанокристаллов неорганической ткани происходит в матричных везикулах под контролем коллагена. По современным представлениям минерализация клапанов сердца и аорты также инициируется в матриксных везикулах с накоплением фосфата кальция и последующей кристаллизацией в виде гидроксилapatита. Однако ни одна из существующих гипотез не объясняет минерализацию полимерных поверхностей протезов сердечных клапанов, соприкасающихся с циркулирующей кровью.

В работе [267] обосновывается механизм, когда гидроксилapatит образуется в плазме крови без промежуточных фаз. Предполагается его участие в минерализации тканей, а формирование более кислых фосфатов кальция происходит в результате вторичных преобразований. Можно заключить, что нанокристаллы гидроксилapatита, обнаруживаемые в крови здорового человека, имеют физиологическую природу и участвуют в минерализации костной ткани, что свидетельствует о прямом, без промежуточных фаз, образовании нанокристаллов гидроксилapatита. Интересно было бы сравнить свойства образующихся нанокристаллов гидроксилapatита в крови и получаемых при синтезе пленок при высокочастотном магнетронном распылении. В последнем случае получаемые ионно-плазменные конденсаты представляют собой нанокристаллическую композицию — в аморфной матрице с плотностью порядка 10^{12} см^{-2} распределены кристаллиты со средним размером около 5 нм [269].

Поскольку основные характеристики веществ, процессов и явлений в живом веществе природа закладывает в масштабном диапазоне 10^{-9} м, то вещество в наномасштабе находится в особом фазовом состоянии, в котором, помимо малых размеров структурных элементов, играют роль и квантово-механические эффекты. Уже сейчас создано много устройств и элементов в наномасштабе, но по мере дальнейшего уменьшения размеров элементов и продвижения в наномир, реализовывать технические устройства будет все сложнее, тогда как в биологических системах аналогичные задачи решаются с помощью внутриклеточных функциональных систем. Актуальной с этой точки зрения является проблема переноса генной информации внутрь клеток, что можно реализовать путем использования наночастиц ДНК с заданным набором параметров. Это позволит разработать новые методики введения генов *in vivo*. Важнейшей задачей медицины является борьба с бактериями и вирусами, биологическими объектами, размером не более 10 мкм, что совершенно несопоставимо с размерами человеческого организма. Тем не менее столь малые по размерам объекты оказывают существеннейшее воздействие на организм, вплоть до прекращения его деятельности и летального исхода. Если воспользоваться методом аналогий, то тогда человек должен оказывать аналогичное воздействие на объекты типа планет, звезд и целых звездных

систем, чего в природе не наблюдается. Биологические системы и сообщества общественных насекомых демонстрируют исключительно сложное поведение, но мозг муравья состоит из 8 нейронов, в отличие от 10^{12} у человека.

Парадокс Эйнштейна–Подольского–Розена показывает, что сами свойства микрочастиц коренным образом зависят от того, какие параметры мы готовы наблюдать [270]. Наблюдение — перевод объекта с микро- на макроуровень, когда он становится доступным наблюдателю, поэтому проблема наблюдения — это задача усиления (один из узловых пунктов квантовой механики). Другой проблемой является взаимодействие разных уровней. В существующей структуре иерархичности биологических систем можно рассматривать систему на молекулярном уровне, уровне клеток, уровне тканей, органов, организмов, популяций, биоценозов. На каждом из уровней строятся модели соответствующего класса. Естественно, приведенная шкала уровней является достаточно грубой: иерархических уровней гораздо больше. От уровня к уровню могут меняться не только типы моделей, но и законы, по которым эти модели строятся. Кроме детального понимания процессов на каждом, отдельно взятом уровне иерархии для сборки наноконструкций необходимо научиться действовать сразу на нескольких уровнях иерархии создаваемой системы. Необходимо научиться создавать новые уровни иерархии, устанавливать связи между объектами на разных уровнях иерархии. Для этого нужны соответствующие модели [271].

Направление клеточной инженерии предполагает изоляцию клеток из организма с последующей экстракцией их *in vitro* и высевом на трехмерную биodeградируемую подложку, для получения неотторгаемых образцов кожных покровов для обратной пересадки. Биodeградируемая подложка служит структурной матрицей и резервуаром для таких активных молекул, как цитокины, ростовые факторы и др. Подложка подобного типа со временем разрушается в организме пациента, замещаясь здоровой тканью имплантата. Конструируют подложку из нановолокон, которые повторяют структуру естественных тканей в нанометровом масштабе. Значительное отношение поверхности нановолокон к их объему в сочетании с микропористой структурой способствует адгезии, пролиферации, миграции и дифференцировке клеток. Наноматрицы можно формировать из природных и синтетических полимерных материалов. Преимущество первых состоит в подобию, а часто и идентичности макромолекулярным субстанциям, представленным в организме. Используемый обычно природный наноматериал — это коллагеновые нановолокна (соединительная ткань), из которых успешно выращивают миообласты и хондроциты. Благодаря перекрестному связыванию нанонитей коллагена II типа, матрицы из этого биоматериала обладают также высокой механической прочностью. Подобную характеристику имеют и нанофибриллы коллагена I типа, модифицированные полиэтиленоксидом. Наночастицы другого природного полимера — хитозана, формируют матрицу, пригодную для выращивания остеобластов и хондроцитов [249].

Надо полагать, что на ниве наномедицины и нанобиологии нас еще ждут многочисленные открытия, парадоксы и многое такое, что пока и не представить. Наномедицина и нанобиология являются той территорией, на которой могут объединить усилия химики, физики, биологи и медики и вернуть чело-

вещество к холистическим взглядам, когда мир представляется единым целым (всегда является большим, чем сумма его составляющих), а не конгломератом различных наук, каждая из которых исследует только одну грань этого мира.

Контрольные вопросы к главе 4

1. Что означает нелинейность в мировоззренческом смысле?
2. В каком случае хаос может выступать в роли конструктивного начала?
3. Как можно описывать эволюцию динамической системы во времени?
4. Что такое «бифуркация»?
5. Почему в наносистемах возрастает роль процессов и явлений, происходящих в поверхностном слое, на межфазных границах многофазных объектов, и на границах нанообъектов?
6. Существует ли зависимость поверхностной энергии от размера частицы и если да, то что она предопределяет?
7. Как зависит температура плавления от размера наночастицы?
8. Какие примеси в материале следует считать вредными?
9. Что включает в себе понятие «примесно-чувствительное свойство»?
10. Какими методами можно получать высокочистые вещества и материалы?
11. Чем отличаются два вида адсорбции молекул газов на поверхности — физическая адсорбция и химическая?
12. Как зависят свойства наночастицы от шероховатости поверхности?
13. Как изменяется микротвердость наноматериалов в зависимости от размера наночастицы?
14. Как меняются механические свойства наночастицы в зависимости от ее формы?
15. Какие области использования наноразмерных материалов и композитов перспективны в исследовании космического пространства?
16. Какие области использования наноразмерных материалов и композитов перспективны в промышленном производстве?
17. Какие области использования наноразмерных материалов и композитов перспективны в военных технологиях?
18. Как наночастицы могут быть использованы в медицине?
19. Каков принцип действия биочипа и какая перспектива есть у него в экспресс-диагностике?
20. Что такое «метод химического молекулярного наслаивания» и каковы его методические особенности?

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА В НАНОРАЗМЕРНОМ СОСТОЯНИИ

5.1. Проблемы метрологии в наномире

Для того чтобы иметь какое-то, хотя бы самое отдаленное представление об объектах наномира в целом и о наночастицах в частности, их необходимо обнаруживать, исследовать и анализировать. Поскольку глаз человеческий информацию об окружающем мире получает в оптическом диапазоне (длина волны 0,3–0,6 мкм), совершенно очевидно, что своими глазами увидеть наночастицу в этой жизни никому из нас не доведется, слишком мала разрешающая способность нашего зрения, не говоря уже об остальных органах чувств. Поэтому для наблюдения объектов наномира приходится применять косвенные методы и выносить свои суждения на основе их анализа. Если мы хотим изучать атом, наночастицу или наноструктуру непосредственно, то необходимо иметь измерительный инструмент с погрешностью измерения существенно меньшей, чем величина измеряемой характеристики. Такого инструмента для атома не существует. Пока. В нанотехнологии используются коротковолновые кванты электромагнитного излучения и элементарные частицы, ускоренные до достаточно высоких энергий, чтобы длина де-бройлевской волны была заведомо много меньше исследуемого нанообъекта. Вне конкуренции с этой точки зрения — электроны, имеющие чрезвычайно малые размеры и массу (соответственно не повреждающие образец), легко управляемые магнитными и электростатическими линзами и при необходимости строго дозируемые.

Все известные и неизвестные к настоящему времени способы исследования характеристик нанообъектов можно разделить на две принципиально разные группы: интегральные и индивидуальные. К интегральным методам относятся такие, которые имеют дело не с индивидуальной частицей, а с их ансамблем или комплексом, и в которых сбор информации осуществляется путем анализа получаемых в процессе экспериментального исследования интегральных характеристик. Индивидуальные методы осуществляют манипуляции с отдельно взятыми наноразмерными объектами. Следует еще раз подчеркнуть, что любая информация об объектах наномира является не прямой, а косвенной и представляет собой результат того или иного взаимодействия измерительного инструмента с нанообъектом. По изменению параметров и характеристик инструмента и фиксации процессов взаимодействия инструмента с нанообъектом судят о том или ином свойстве или параметре нанообъекта. Надо признать, что некоторые методы исследования достигли такого совер-

шенства, что представляемая ими информация настолько похожа на привычные нам фотографии реальных объектов, что психологически нетрудно обмануться, особенно если очень хочется. Размер и физико-химические свойства наночастиц и различия в подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме тесно связаны и имеют во многом определяющее значение при их изучении.

Для исследования наномира и нанообъектов применяется громадное количество самых разнообразных способов и методов, поэтому перечислим далеко не все, а наиболее распространенные.

К интегральным методам относятся:

- подавляющее большинство спектральных методов исследования, включая катодolumинесценцию, ионизацию фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров;
- рентгенофлюоресцентная спектроскопия;
- вторичная ионная, лазерная и другие виды масс-спектрометрии (пока не будут найдены способы удаления из образца нанометровых локальных областей с целью анализа);
- практически все методы, использующие взаимодействие коротковолнового излучения с кристаллической решеткой твердого тела, выступающей в роли дифрагирующего элемента (рентгенография, электронография, нейтронография).

К индивидуальным методам следует отнести автоионную микроскопию сверхвысокого разрешения; электронную просвечивающую микроскопию на фольгах, репликах и сетках; растровую электронную микроскопию во всем многообразии ее разновидностей; электронографию остро сфокусированным электронным пучком; дифракцию электронов с использованием остросфокусированного электронного пучка; рентгеновскую микроскопию; сканирующую туннельно-зондовую и атомно-силовую микроскопии.

Первоочередной практической задачей нанометрологии на текущий момент является создание универсального, воспроизводимого и общепризнанного тест-объекта, с помощью которого можно откалибровать аналитическую аппаратуру с нанометровой точностью. Эта задача должна решаться с помощью стандартизованных методов и средств передачи размера от первичного эталона к рабочим средствам измерений, но что взять за первичный эталон? В идеале такой эталон должен обеспечивать точность на субатомном уровне!

В метрологии рассматривается связь между физическими величинами и принципами построения системы единиц измерения. В свою очередь, физическая величина трактуется как свойство физических объектов, общее в качественном отношении для многих объектов, но в количественном отношении индивидуальное для каждого объекта. Особенность построения метрологии истинных нанообъектов ($0,1 \div 100$ нм), т. е. нанометрологии, состоит в том, что при уменьшении размеров массивного тела до нанометровых его физико-химические свойства постепенно (или скачкообразно) меняются с формированием новой фазы вещества, отличной от исходной (объемного твердого тела). Наночастицы, в которых характерный размер становится соизмеримым

с какой-либо физической величиной размерности длины (длина волны де Бройля, длина свободного пробега электронов проводимости, глубина скин-слоя), будут проявлять свойства, которые отличны от свойств частиц с размерами больше нанометровых. Например, в металлах происходит изменение характера межатомной связи от металлической до ковалентной с переходом кластера металла в неметаллическое состояние при уменьшении его размера. Изменение физических характеристик нанокластеров также определяется соотношением атомов в объеме и на поверхности кластера. В одном и том же материале различные эффекты, связанные с размером, проявляются по-разному, например особенность оптических свойств материала в ультрадисперсном виде может проявляться при одних размерах наночастиц, а теплофизических — при других.

В силу этого нанометрология должна развиваться в двух направлениях:

- повышение точности существующих методов измерения характеристик макроскопических объектов до наномасштаба, этот путь главным образом связан с совершенствованием технологии;
- разработка новых методов измерения характеристик наноразмерных объектов в области размеров, на которых начинают проявляться особые свойства вещества, неприсущие макроскопическим объектам.

Поскольку объективной количественной оценкой физической величины является единица величины, в случае нанообъектов трудно однозначно определить шкалу физической величины. Помимо проблемы создания единиц физических величин, в нанометрологии существует также проблема выбора методов и средств измерений, методов определения точности измерений и обеспечения единства измерений. В настоящее время в связи с развитием нанотехнологии возникла насущная необходимость общего пересмотра определений единиц измерений в контексте с квантовыми явлениями, определяемыми фундаментальными константами. Решение этих задач требует создания фундаментальных основ нанометрологии, в частности: исследование физических, химических механических, трибологических, оптических, электрических свойств нанообъектов; определение предельных параметров нанообъектов, при которых их свойства начинают качественно отличаться от свойств макроскопических объектов; определение характеристик нанообъектов, измерение которых необходимо для разработки методик метрологического обеспечения и создания эталонов нанообъектов; пересмотр физического смысла определений единиц измерений в контексте с квантовыми явлениями, определяемыми фундаментальными константами и флуктуационными явлениями, характерными для нанообъектов. Сложность решения данных задач обусловлена качественными изменениями свойств вещества в наномасштабах по сравнению с макроскопическими объектами и флуктуационной природой формирования и свойств нанообъектов.

Метрология, с одной стороны, — это наука об измерениях, методах и средствах достижения их повсеместного единства и требуемой точности. С другой стороны — это институт обеспечения единства измерений в стране, включающий стандартизацию единиц физических величин, их воспроизведение

с наивысшей достижимой точностью с помощью государственных эталонов и передачу размеров единиц физических величин иерархическим образом сверху вниз всем средствам измерений (приборам), допущенным к применению на территории страны. Главная задача метрологии — обеспечение единства измерений, т. е. достижение такого состояния, при котором результаты измерений выражены в узаконенных единицах и погрешности измерений известны с заданной вероятностью. Мы совершенно не задумываемся, пользуясь обычной школьной линейкой, что ее шкала иерархически привязана к государственному эталону метра. Поэтому пользователи различных линеек, измеряя длину одного и того же объекта, получают один и тот же результат (естественно, в рамках погрешности, соответствующей выбранным ими линейкам). В этом и состоит смысл обеспечения единства измерений.

Специфической особенностью нанотехнологий является их междисциплинарный характер, при котором одно и то же явление, обусловленное масштабным эффектом, может быть использовано в различных отраслях жизни общества: в информационно-телекоммуникационных технологиях, медицине, фармакологии, производстве новых материалов и материаловедении, сельском хозяйстве, диагностике болезней на ранних стадиях, экологии и др. Междисциплинарный характер нанотехнологий, различие в терминологических, исследовательских, технологических и измерительных подходах и методах, используемых в различных отраслях научными центрами и лабораториями, привели к некой разобщенности, затрудняющей осуществление успешного обмена технической информацией. Этим обстоятельством в первую очередь инициировано создание Технического комитета ИСО (International Organization for Standardization, ISO — Международная организация по стандартизации).

Специфика нанотехнологий привела к развитию нового направления в метрологии — нанометрологии, с которой связаны все теоретические и практические аспекты метрологического обеспечения единства измерений в наномире.

Во-первых, это эталоны физических величин и эталонные установки, а также стандартные образцы состава, структуры и свойств для обеспечения передачи размера единиц физических величин в нанодиапазон. Во-вторых, это аттестованные или стандартизованные методики измерений физико-химических параметров и свойств объектов нанотехнологий, а также методики калибровки (поверки) применяемых средств измерений. В-третьих, это метрологическое сопровождение самих технологических процессов производства материалов, структур, объектов и иной продукции нанотехнологий. Здесь уместно подчеркнуть, что именно недостаточный уровень метрологии в отечественной микроэлектронике, в том числе и в сопровождении технологических процессов, сыграл свою негативную роль среди прочих факторов, приведших ее к нынешнему неудовлетворительному состоянию.

И наконец, это мероприятия государственной метрологической службы (Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии), ведомственных метрологических служб и метрологических служб юридических лиц по обеспечению единства измерений, включая государственные испытания с целью утверждения типа вновь произведенных или импортируемых средств измерений, надзор за состоянием и применением находящихся в эксплуатации средств измерений, обеспечение прослеживаемости передачи размера единиц

физических величин в нанодиапазон всем используемым средствам измерений, метрологическую экспертизу стандартов и иных нормативных документов, организацию службы стандартных справочных данных, участие в работе международных метрологических организаций и т. д.

Важнейшей задачей метрологического обеспечения линейных измерений в нанометровом диапазоне является создание вещественных носителей размера — мер с программируемо заданным нанорельефом поверхности, обеспечивающих калибровку средств измерений с наивысшей точностью. Однако только одна из них, разработанная в Научно-исследовательском центре по изучению свойств поверхности и вакуума, имеет в качестве аттестуемого элемента ширину линии. И пока только с помощью этой меры возможно наряду с калибровкой увеличения осуществлять и сопутствующее измерение диаметра электронного зонда растрового электронного микроскопа, а в случае атомно-силовых микроскопов еще и радиусов острий зондов (кантилеверов), линейности шкал и неортогональности сканеров [272].

Изображение одного из элементов разработанной меры, полученное с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа, приведено на рис. 5.1. Верх выступа имеет размер 110 нм, низ канавки 260 нм, высота структуры 1150 нм. Развитие нанотехнологии, широкое внедрение ее достижений в науку, технику, производство, обеспечение качества продукции немислимы без опережающего развития методов и средств измерений. «Если невозможно измерить, то нельзя сделать» — эта фраза характеризует развитие любой отрасли. Опережающее развитие метрологического обеспечения нанотехнологий и, в первую очередь, обеспечение единства линейных измерений в нано- и прилегающим к нему диапазонах — основа основ нанометрологии, один из основных факторов успешного развития нанотехнологии, главной составляющей экономического развития общества в целом.

К настоящему времени разработаны государственные регламенты в этой области [273]. Стандарт ГОСТ Р 8.628–2007 устанавливает общие требования к характеристикам рельефной структуры, которую можно использовать при проведении измерений линейных размеров в диапазоне от 1 нм до 1 мкм. Согласно этому стандарту, рельеф поверхности рельефной меры представляет собой совокупность одиночных элементов: ступенек, выступов, одной или нескольких шаговых структур. Конкретную геометрическую форму элементов рельефа меры выбирают в соответствии с методиками поверки РЭМ (ГОСТ Р 8.631–2007) и АСМ (ГОСТ Р 8.630–2007). Стандарт ГОСТ Р 8.629 устанавливает методику поверки рельефных структур с трапецидальным профилем элементов. Размеры элементов и материал для их изготовления соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р 8.628–2007. Стандарты ГОСТ Р 8.630–2007 и ГОСТ Р 8.631–2007 устанавливают методики поверки АСМ и РЭМ, применяемых для измерений размеров в диапазоне от 1 нм



Рис. 5.1. РЭМ-изображение разработанной меры [272]

до 1 мкм, а ГОСТ Р 8.635–2007 и ГОСТ Р 8.636–2007 — методики калибровки АСМ и РЭМ, соответственно. При поверке и калибровке АСМ определяют масштабный коэффициент видеоизображения РЭМ и эффективный диаметр электронного зонда. Стандарты введены в действие на территории Российской Федерации в 2008 г.

В итоге можно обобщить, как это сформулировано в [274], что история развития науки и техники неразрывно связана с развитием системы, методов и средств измерений. Нанотехнологии поставили ряд новых специфических задач, обусловленных малыми размерами элементов и структур, с которыми приходится иметь дело в данной области. Здесь, как нигде, актуален тезис: «Если нельзя измерить, то невозможно создать». Все страны в эпохе нанотехнологического прорыва прекрасно представляют необходимость опережающего развития метрологии в этой области знания, поскольку именно уровень точности и достоверности измерений способен либо стимулировать развитие соответствующих отраслей экономики, либо служить сдерживающим фактором. Особо это определяется тем обстоятельством, что в нанотехнологиях приборно-аналитическая и технологическая составляющие работают на пределе своих возможностей, что увеличивает вероятность ошибки, тем более связанной с человеческим фактором.

Итак, одна из первоочередных задач стандартизации в нанотехнологиях — стандартизация параметров и свойств материалов, объектов, элементов и структур нанотехнологий, подлежащих измерениям. Это непростая, последовательно решаемая задача, несущая в себе объединяющее начало. К ней вплотную примыкает другая задача — необходимость стандартизации терминов и определений в нанотехнологиях, направленная на решение проблем общения и взаимопонимания различных групп исследователей не только внутри одной отдельно взятой страны, но и в рамках междисциплинарного обмена информацией между странами. Отсюда закономерное следствие — необходимость аттестованных и стандартизованных методик выполнения измерений, методик калибровки и поверки средств измерений и многое другое, что определяется потребностями развития инфраструктуры nanoиндустрии. Особый аспект стандартизации — решение задач обеспечения здоровья и безопасности операторов технологических процессов и лиц, взаимодействующих с продукцией нанотехнологий на всех этапах ее производства, испытаний, исследований, применений и утилизации, а также экологической безопасности окружающей среды [274].

В данном курсе мы рассмотрим только индивидуальные методы исследования наноразмерных объектов, как наиболее информативные и менее подверженные необходимости так или иначе трактовать результаты исследования, что характерно для интегральных методов. Полный анализ методов исследования наномира предполагается изложить в другом издании.

5.2. Автоионный микроскоп

Первой попыткой достичь атомарного разрешения были эксперименты Эрвина Мюллера (1951) по разработке автоионного микроскопа — совсем несложного по принципу действия прибора, позволявшего наблюдать отдельные

атомы (в Советском Союзе его аналогии были созданы в ЛИКИ, ИТЭФ и ряде других организаций). В основу работы этого прибора положен эффект автоионной эмиссии. При помещении атома или молекулы в электрическое поле высокой напряженности ($\sim 10^8$ В/см) сначала происходит их поляризация, а затем при достижении критического значения поля, атом или молекула за счет туннельного эффекта теряет электрон, который уходит в вакуум, оставляя положительно заряженный ион.

Основные части микроскопа —

вакуумная трубка и люминесцентный экран. Из исследуемого кристаллического материала изготавливается тоненькая иголочка с радиусом кривизны от 50 до 100 нм. Она устанавливается вдоль оси вакуумной трубки на расстоянии около 50 мм от экрана, к образцу прикладывается высокое напряжение (3–30 кВ). В трубку микроскопа напускается небольшое количество ($\sim 10^{-3}$ Па) инертного газа, обычно гелия или неона. Система поддерживается при криогенной температуре. При приложении между кончиком иглы и экраном электрического напряжения с расположением положительного полюса на самой игле вокруг ее кончика возникает сильное электрическое поле (~ 500 млн В/см и больше) с градиентом напряженности, увеличивающимся в направлении острия. Это поле действует на расположенные вблизи атомы и молекулы инертного газа. Под воздействием градиента напряженности поля поляризованные частицы подтягиваются к острию. При появлении нейтрального атома инертного газа в зоне воздействия электрическое поле поляризует атом, подтягивает его к игле, ионизирует атом, при этом образуется положительно заряженный ион. Затем электрическое поле вызывает эмиссию иона с острия иглы и обеспечивает его радиальное движение в направлении экрана (рис. 5.2). Следует учитывать, что нежелательно иметь корреляцию между закруглением иглы и радиусом люминесцентного экрана. Обычно этого стараются избежать и делают экран плоским. Схема автоионного микроскопа показана на рис. 5.3.

В достаточно высоком по напряженности поле (несколько десятков вольт на нанометр) первые атомы газа, достигающие поверхности, адсорбируются полем в особых положениях над отдельными выступающими поверхностными атомами. Атомы газа, достигающие поверхности, мигрируют вдоль нее над слоем адсорбированных атомов до тех пор, пока не ионизируются, отдав свой электрон игле, оставляя положительный ион газа над поверхностью. Электрические силы отталкивают ионы от образца перпендикулярно его поверхности и направляют ионы к люминесцентному экрану, создавая изображение поверхности, на которой они были образованы, и обеспечивая тем самым высокое увеличение. Возможен и непосредственный процесс ионной полевой эмиссии

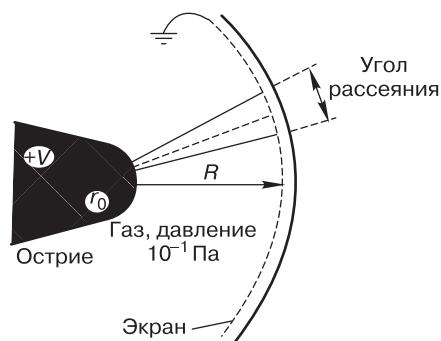


Рис. 5.2. Принцип работы автоионного микроскопа

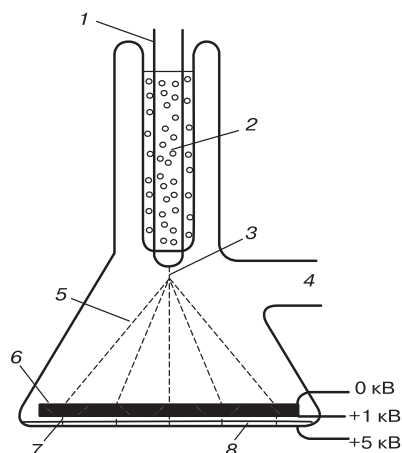


Рис. 5.3. Устройство автоионного микроскопа: 1 — вводы для нагрева и охлаждения образца; 2 — охлаждающая жидкость; 3 — образец; 4 — вакуумирование и напуск газа; 5 — траектории ионов; 6 — усилитель яркости изображения на основе микроканальной пластины; 7 — траектории электронов; 8 — люминесцентный экран

атомов иглы с ее поверхности. Процесс автоионизации легче всего происходит у наиболее выступающих поверхностных атомов, и поэтому на экране видно увеличенное изображение структуры вещества.

Ион ускоряется под воздействием электрического поля в направлении определенной точки на люминесцентном экране, однозначно соответствующей позиции атома иглы, вблизи которого произошла ионизация. В результате на экране создается изображение иглы с увеличением, позволяющим фиксировать отдельные атомы. Охлаждение иглы до температур жидкого азота и водорода ослабляет воздействие на получаемое изображение теплового движения атомов в направлении, поперечном к траектории полета иона от иглы до экрана. На рис. 5.4 показано изображение поверхности кристалла вольфрама, увеличенной в 10 миллионов раз, каждая яркая точка есть изображение отдельного атома.

Максимальное разрешение автоионного микроскопа находится в области $2,5 \text{ \AA}$, что соответствует размерам атома. Трудности заключаются в размещении исследуемого материала на кончике иглы (причем материал должен быть стоек к воздействию мощных электрических полей) и адекватной интерпретации получаемых результатов. Воздействие сверхмощных электрических полей выдерживали только твердые материалы, такие как вольфрам, платина или иридий. Для исследования полупроводников приходилось снижать прикладываемый потенциал (до 200–300 млн В/см), что мгновенно отражалось на разрешающей способности. Развитие технологии, производство новых материалов и возможности компьютерных технологий привели ко второму рождению автоионного микроскопа, который вновь занял свою техническую нишу. На рис. 5.5 показано изображение поверхности иглы из вольфрам-рениевого сплава, полученное в современном ионном микроскопе [275].

Поскольку туннельный ток является небольшим по величине (10^{-12} – 10^{-11} А), передать энергию люминофору удается не больше чем 1% ионов, а для засвечивания пятна необходим поток 10^3 – 10^4 ион/с. Поэтому яркость «первичного» ионного изображения очень мала, и, как правило, оно с трудом воспринимается глазом без полной адаптации в темноте. Для увеличения яркости изображе-

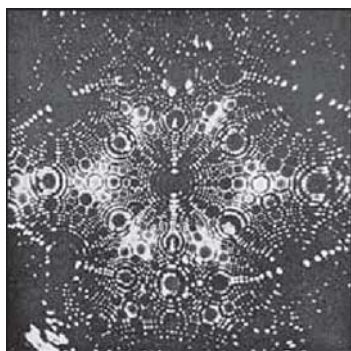


Рис. 5.4. Поверхность кристалла вольфрама в автоионном микроскопе. Источник: <http://atom-scale.itep.ru/science/equipment/aim.html>



Рис. 5.5. Изображение поверхности иглы из сплава W + 20% Re [275]

ния в современной технике обычно применяют преобразователи изображения (микроканальные пластины). Они размещаются перед экраном и преобразуют ионные пучки в более сильные электронные. При использовании таких усилителей изображение в автоионном микроскопе становится контрастным и его можно наблюдать даже при дневном свете и фотографировать.

Ричард Фейнман так охарактеризовал изобретение Э. Мюллера: «Ионный микроскоп впервые снабдил человечество средством видеть атомы. Замечательное достижение, да еще полученное с таким простым прибором». Современный ионный микроскоп (рис. 5.6) уже вряд ли можно назвать простым прибором, хотя принцип его действия не изменился. Развитие технической и технологической аппаратной базы, новые методики расчетов электронной и ионной оптики, новые материалы — все эти достижения позволяют достаточно оптимистически относиться к применению метода ионной микроскопии в нанотехнологии [276].



Рис. 5.6. Общий вид автоионного микроскопа

5.3. Рентгеновская микроскопия

Использование электромагнитного излучения для целей нанодиагностики возможно только при длине волны, существенно меньшей размеров объекта, т. е. в рентгеновском диапазоне. С точки зрения достижения промышленной производительности, рентгеновские исследования с высоким разрешением целесообразно проводить с применением в качестве источника рентгеновского излучения синхротронных устройств. Электронный ускоритель, называемый синхротроном (или накопительным кольцом), работает по принципу ускорения электронов — период обращения электронов по орбите накопительного кольца совпадает с периодом высокочастотного ускоряющего электрического поля. Электроны в таких устройствах на круговой орбите удерживаются магнитным полем поворотных магнитов и ускоряются до энергий порядка единиц гигаэлектронвольт. Отношение такой энергии к собственной энергии электрона, определяемой известным соотношением Эйнштейна $E = mc^2$, называется степенью релятивизма электронов. Для энергии 1 ГэВ она составляет $2 \cdot 10^3$, что много больше единицы. Такие электроны называют ультрарелятивистскими.

Орбита электрона в ускорителе является или круговой, или содержит участки в форме дуги окружности (обычно четыре участка с криволинейной траекторией, называемые квадрантами и соединенные прямолинейными промежутками). На криволинейных участках электрон испытывает радиальное центростремительное ускорение и, как любая заряженная частица, движущаяся с ускорением, излучает электромагнитную энергию. Радиальное ускорение возникает под действием магнитного поля, направление которого перпендикулярно плоскости движения электрона.

Интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого в синхротроне, в 10^4 раз больше, чем, например, от рентгеновского источника с вращающимся водоохлаждаемым анодом. Потеря энергии ультрарелятивистскими электронами при движении по круговой орбите за один оборот определяется как

$$\Delta E = 88,47 E^4 / \rho, \quad (5.1)$$

где ΔE — потеря энергии электроном [кэВ]; E — энергия электронов [ГэВ]; ρ — радиус орбиты [м]. Отсюда полная излучаемая мощность равна

$$P = 88,47 E^4 i / \rho, \quad (5.2)$$

где P — полная излучаемая мощность [кВт]; i — полный электронный ток в кольце [А]. Для $i = 0,1$ А, $\rho = 12,7$ м и $E = 3,5$ ГэВ мощность $P = 105$ кВт.

Синхротронное излучение в любой точке криволинейной траектории сконцентрировано в расходящемся конусе с углом Φ , определяемом выражением:

$$\Phi \approx mc^2 / E = 0,5 / E, \quad (5.3)$$

где Φ выражено в мрад, а E — в ГэВ.

Таким образом, расходимость синхротронного излучения совершенно ничтожна, и его можно считать коллимированным, что почти полностью

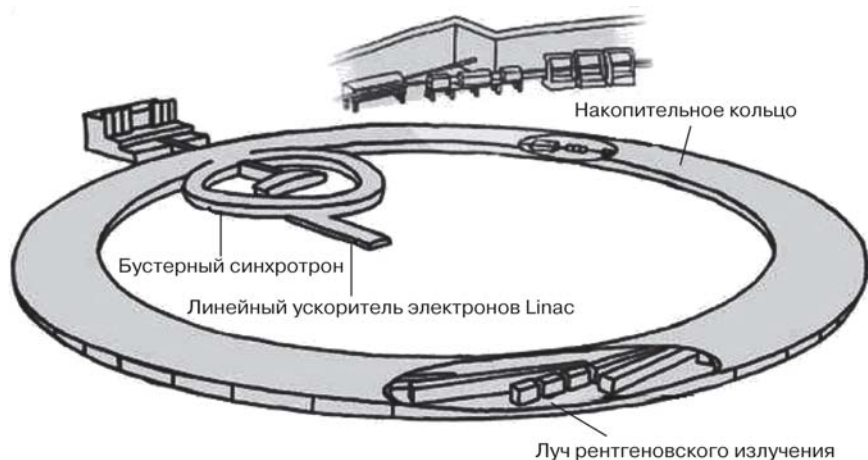


Рис. 5.7. Схема синхротрона ESRF

избавляет, например, от геометрических искажений при переносе рисунка с шаблона на подложку в процессах микро- и нанолитографии. Спектр синхротронного излучения охватывает область микроволнового, инфракрасного, видимого, ультрафиолетового и рентгеновского электромагнитного излучения. Главным и неустранимым недостатком синхротрона является стоимость, составляющая уже десятки, а порой и сотни миллионов долларов.

На синхротроне с применением френелевских зонных пластин фокусируют рентгеновское излучение с энергией 5–14 кэВ до размера 50 нм, что дает возможность исследовать тонкие биологические объекты с разрешением 20 нм, а при использовании томографической реконструкции получать трехмерные изображения. С помощью рентгеновского излучения можно изучать и внутреннюю структуру объектов. Такое излучение практически не взаимодействует с объектами и во многих случаях не требует специального препарирования. Исследования могут проводиться на воздухе, в жидкой фазе и в вакууме.

Увеличение интенсивности потока рентгеновского излучения улучшает разрешение микроскопа. Применяя синхротронное излучение, удалось сфокусировать рентгеновское излучение в пучок диаметром 100 нм, что позволило значительно увеличить поток излучения на объект. Когерентное рентгеновское излучение создавалось при помощи синхротрона ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), расположенного в Гренобле (рис. 5.7). Исследовались маленькие (менее 100 нм) частицы золота, находящиеся на подложке из нитрида кремния толщиной ~50 нм. Сфокусированный до наноразмерного диаметра рентгеновский луч проходил через подложку с золотыми частицами, создавая таким образом дифракционную картину. Выбор в качестве предмета исследования золотых наночастиц связан с тем, что они обладают сравнительно большим сечением рассеяния и высокой радиационной стойкостью. Часть луча, которая непосредственно прошла через нитрид-кремниевую подложку, тормозилась специальной заслонкой, чтобы не искажать получаемую дифракцион-

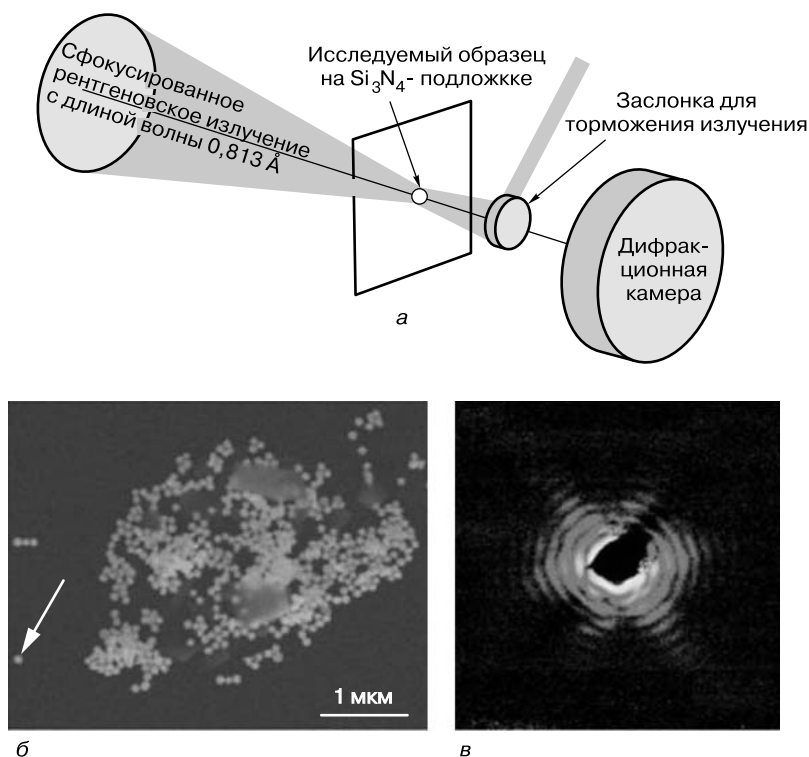


Рис. 5.8. Схема и результаты эксперимента: *a* — схема получения дифракционного изображения объекта под действием сфокусированного когерентного рентгеновского луча; *б* — изображение кластера золотых частиц на нитрид-кремниевой мембране, полученное с помощью сканирующей микроскопии; *в* — дифракционное изображение отдельно взятой золотой частицы, указанной стрелкой на рисунке *б* [278]

ную картину. Поскольку эта часть потока рентгеновского излучения не несет в себе информации об объекте, от нее избавлялись [277]. Таким образом удалось исследовать отдельно взятые наноразмерные частицы. Дифракционная картина фиксировалась специальной камерой, которая находилась позади мембраны на расстоянии 1250 мм. Результаты дифракции рентгеновских лучей на единичной частице золота, полученные в этом эксперименте, представлены на рис. 5.8. Далее следовала стандартная процедура: полученный снимок был использован для реконструкции структуры отдельно взятой золотой частицы с помощью НЮ-метода (hybrid input-output — гибридное устройство ввода-вывода) [278].

Использование синхротрона в качестве аналитического инструмента весьма эффективно, но, к сожалению, имеет свои недостатки. Это, во-первых, большие размеры самого устройства, а во-вторых, его чрезвычайно высокая стоимость. Фотография британского исследовательского синхротрона Diamond, стоимостью более 300 млн фн. ст. и занимающего территорию площадью в пять футбольных полей, приведена на рис. 5.9. Строительство этого прибора



Рис. 5.9. Синхротрон Diamond. Источник: www.diamond.ac.uk

началось в 2003 г. и все еще продолжается. На рис. 5.10 приведена фотография монтажных работ на одном из участков синхротрона. Одной из основных задач, если не самой главной, для решения которой и создается этот уникальный исследовательский комплекс, является продвижение исследований в области нанотехнологии, нанобиологии и наномедицины.

Более приемлемым с точки зрения стоимости и удобств в работе устройством является просвечивающий рентгеновский микроскоп, в котором электронный пучок, сфокусированный на поверхности мишени, создает источник рентгеновского излучения. Размер фокусного пятна определяется диаметром электронного пучка и эффективной длиной пробега электронов $L_{эфф}$ в мишени, которая зависит от ускоряющего напряжения U и плотности материала мишени ρ ($L_{эфф} \sim U^2/\rho$). Так, для вольфрамовой мишени $L_{эфф} \approx 250$ нм при $U = 20$ кВ. Прошедшее через объект рентгеновское излучение регистрируется соответствующими детекторами. В случае прострельной мишени тонкий слой металла (несколько микрометров) наносится на подложку (бериллий



Рис. 5.10. Монтажные работы на синхротроне Diamond. Источник: <http://www.diamond.ac.uk>

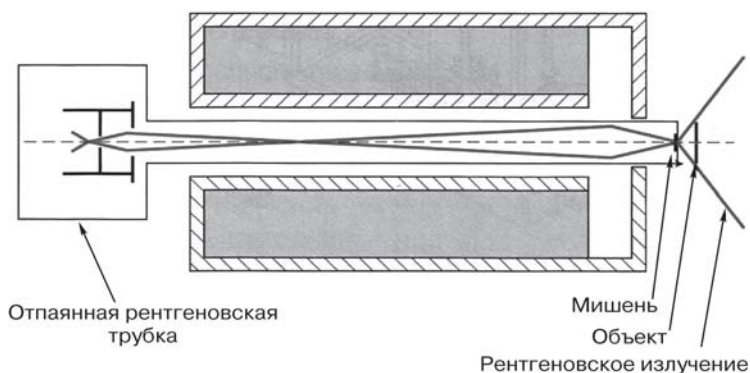


Рис. 5.11. Конструкция рентгеновского источника [279]

или алюминий), пропускающую рентгеновское излучение без существенных потерь. Обычно подложка обеспечивает вакуум внутри трубки, а рентгеновское излучение выходит на воздух. Конструкция рентгеновского источника на отпаянной трубке с фокусировкой магнитной линзой приведена на рис. 5.11. Существует такой вариант, когда мишень из металла размещается под углом 45° и излучение выходит на воздух через боковое окно [279].

Возможны проекционный и растровый режимы формирования изображения. В проекционном режиме расходящийся из точечного источника поток рентгеновского излучения, пройдя через объект, формирует на экране преобразователя теневое изображение объекта. Увеличение при этом определяется отношением расстояния источник–экран к расстоянию источник–объект. Разрешение ограничено размером фокусного пятна. В растровом режиме электронный пучок и фокусное пятно сканируются по мишени, а рентгеновское излучение регистрируется в каждой точке сканирования сцинтилляционным детектором с малым входным отверстием (рис. 5.12). Разрешение определяется размером отверстия, пересчитанным к плоскости объекта, и размером фокусного пятна. При одинаковых условиях в растровом режиме требуется большее время регистрации, но при использовании большого количества детекторов, находящихся под разными углами к объекту, можно уменьшить время реги-

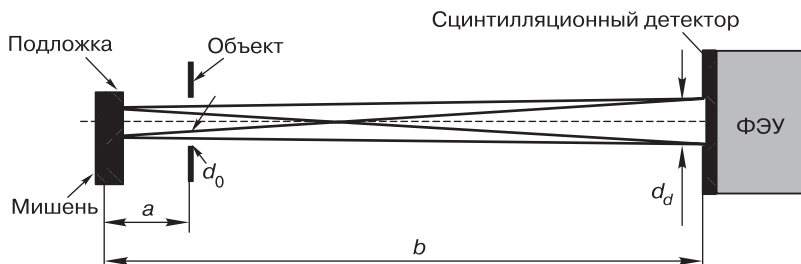


Рис. 5.12. Растровый режим работы рентгеновского микроскопа

страции и получить томографический режим (система построения трехмерных изображений — система томографии — в соответствии с компьютерной программой последовательно, слой за слоем, получает изображения объемного образца, а затем реконструирует трехмерное изображение с возможностью обзора с разных сторон).

В настоящее время выпускается много рентгеновских микроскопов на вольфрамовом катоде в разборной рентгеновской трубке, которые работают при ускоряющих напряжениях от 20 до 160 кВ и имеют фокусные пятна около 1 мкм. В этих микроскопах с низким контрастом и увеличением размера можно распознавать детали до 300 нм. Использование катода из гексаборида лантана позволяет получить минимальное фокусное пятно около 300 нм. Применение термополюсового катода Шоттки дает возможность уменьшить фокусное пятно до 100 нм.

Для повышения разрешения ПРМ до 10 нм необходим переход на ускоряющие напряжения 3–5 кВ. При этом очень сильно уменьшается ток в электронном пучке и мощность рентгеновского источника, но в связи с понижением проникающей способности мягкого рентгеновского излучения возрастет контраст наноразмерных деталей объектов. Для решения вышеописанной задачи и исследования наноструктурных объектов (НСО) и биологических объектов разработан образец ПРМ наноразрешения (рис. 5.13). Изделие собрано на базе защитной камеры (550 × 500 × 700 мм). Внутри камеры помещен рентгеновский детектор, который может работать как с прострельной, так и с отражательной сменными мишенями. При малой мощности источника получается качественное рентгеновское изображение поверхности мишени при увеличениях до ×10000.

При проектировании системы фокусировки электронного пучка в ПРМ для получения фокусных пятен в десятки нанометров с учетом малых размеров НСО необходимо использовать все достижения электронной микроскопии в низковольтном режиме, в частности несколько вариантов систем фокусировки с ускорением и замедлением при низких ускоряющих напряжениях. Целесообразно в состав рентгеновского источника включить генератор разверток, обеспечивающий сканирование электронного пучка по мишени, а также детекторы вторичных электронов и сцинтилляционные рентгеновские детекторы, которые позволяют получать изображение поверхности мишени во вторичных электронах и рентгеновском излучении для оперативной и оптимальной фокусировки пучка на мишени и контроля состояния поверхности. При высоких плотностях мощности электронного пучка из-за перегрева или электронно-стимулированной десорбции может происходить разрушение слоя мишени и подложки. В таком составе рентгеновский источник может работать как РЭМ, что позволяет исследовать нанообъекты во вторичных электронах

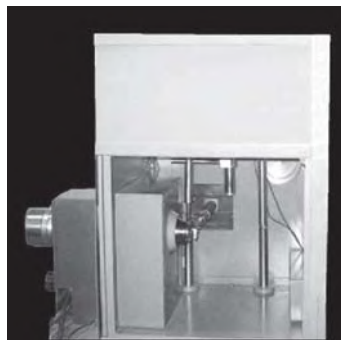


Рис. 5.13. Защитная камера ПРМ [280]

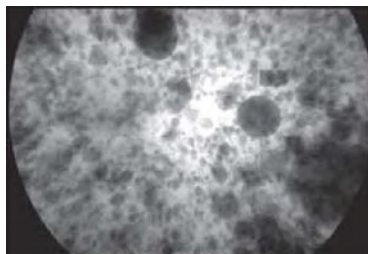


Рис. 5.14. Частицы Zn в органической пленке толщиной 270 мкм [280]



Рис. 5.15. Частицы Al в органической пленке толщиной 270 мкм [280]

с высоким разрешением, которое может быть даже выше, чем в традиционных микроскопах, где используется длиннофокусная оптика. При необходимости в состав микроскопа может быть включен также детектор прошедших через объект электронов. С учетом вышеприведенных факторов в настоящее время разработан электронно-рентгеновский микроскоп, который представляет собой комбинацию РЭМ и ПРМ для комплексных исследований НСО. В таком микроскопе не требуются сильная защита от рентгеновского излучения, большая камера, координатные столы на большие перемещения и, соответственно, мощные откачные системы. Как следствие, габариты конструкции могут быть минимизированы до настольного варианта.

Возможности разработанного РЭМ подтверждают снимки микрометровых частиц металлов в органической матрице (рис. 5.14 и 5.15). Надо отметить, что анализируемые образцы представляют собой довольно толстые (~270 мкм) органические пленки почти с половинным заполнением частицами металлов, имеющими в основном размеры менее 20 мкм. На таких толстых пленках довольно трудно настраивать микроскоп и демонстрировать его возможности по разрешению. Для того чтобы «пробить» такие пленки, приходилось использовать достаточно высокие ускоряющие напряжения (15–20 кВ), теряя разрешение и контраст мелких частиц. Особенно трудно было получить изображение частицы легкого алюминия [280].

Особенность этого прибора, заключающаяся в возможности использовать его для анализа и исследования наноразмерных объектов в толще биоматериалов, делает его крайне перспективным для целей нанобиологии и наномедицины.

5.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых высоко-разрешающих (обеспечивает разрешение ~0,2 нм) методов исследования поверхности и морфологии различных образцов, в том числе и сверхбольших интегральных схем. Просвечивающий электронный микроскоп можно уподобить некоторому аналогу сложного оптического микроскопа. Такие микроскопы были разработаны и нашли применение в 1930-х гг., при их разработке использовались технологии производства электронно-лучевых осциллографических трубок. Изобретателем электронной оптики традиционно принято

считать Г. Буша, который в 1926 г. открыл свойства магнитных и электростатических полей с осевой симметрией действовать на заряженные частицы подобно линзам, что послужило основой для создания первой магнитной линзы и заложило начала электронной оптики. В 1931 г. был создан первый электронный микроскоп, а Р. Рюденберг получил патент на его применение. В 1932 г. М. Кноль и Э. Руска построили первый прототип современного прибора. Эта работа Руски в 1986 г. была отмечена Нобелевской премией по физике. Использование просвечивающего электронного микроскопа для научных исследований было начато в конце 1930-х гг., и тогда же появился первый коммерческий прибор, сконструированный фирмой Siemens.

Просвечивающий электронный микроскоп в принципе является аналогом обычного светового микроскопа, но для освещения образцов в нем используется не свет, а поток электронов, сфокусированный в тонкий пучок или расфокусированный. В микроскопе имеются электронный прожектор (иначе называемый электронной пушкой), ряд конденсорных линз, объективная линза и проекционная система, которая соответствует окуляру светового микроскопа, но проецирует действительное изображение на люминесцентный экран, фотографическую пластинку или ПЗС-матрицу. Источником электронов обычно служит нагреваемый термокатод из вольфрама или гексаборида лантана. Катод электрически изолирован от остальной части прибора, и электроны ускоряются приложенным электрическим полем, для создания которого катод поддерживают под потенциалом ~ 100 кВ относительно других электродов, фокусирующих электроны в узкий пучок. Эта часть прибора и называется электронным прожектором или пушкой. Поскольку электроны сильно рассеиваются веществом, в колонне микроскопа должен соблюдаться максимально высокий вакуум, желательно до 10^{-8} мм рт. ст.

Электронное изображение формируется электрическими и магнитными полями примерно так же, как световое изображение формируется оптическими линзами. Магнитное поле, создаваемое витками катушки магнитной линзы, по которой проходит ток, действует как собирающая линза (ее фокусное расстояние можно изменять, варьируя силу тока). Поскольку оптическая сила такой линзы (ее способность фокусировать электроны), зависит от напряженности магнитного поля вблизи оси, для ее увеличения желательно сконцентрировать магнитное поле в минимально возможном объеме. Практически это достигается тем, что катушку почти полностью изолируют магнитной «броней» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор в ее внутренней части. Создаваемое таким образом магнитное поле может быть в 10–100 тыс. раз более сильным, чем магнитное поле Земли на земной поверхности.

Схема просвечивающего электронного микроскопа представлена на рис. 5.16. Однородный моноэнергетический пучок электронов проходит через систему конденсорных линз, с помощью которых осуществляется регулировка и контроль размера и угла расхождения пучка. Затем пучок попадает на исследуемый образец и проходит сквозь него. Поэтому толщина образца должна быть столь мала, чтобы практически все электроны прошли через него. Существует эмпирическое правило, согласно которому толщина образца не должна

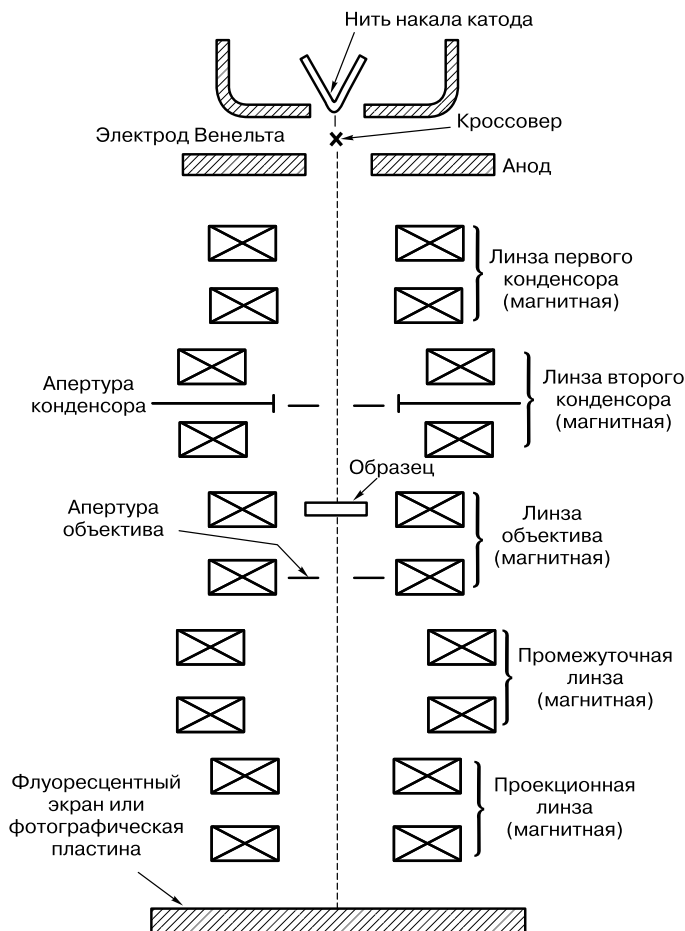


Рис. 5.16. Схема просвечивающего электронного микроскопа [281]

превышать более чем в 10 раз величину разрешающей способности. Впрочем, для получения сверхвысокого разрешения это правило уже не работает. Вследствие этих требований образец готовится в виде фольги или на его поверхность наносится тонкая пленка, называемая репликой, повторяющая морфологию поверхности и удаляемая затем с поверхности образца. С обратной стороны образца система объективных линз создает и формирует изображение плоскости образца, передающее структурные и морфологические особенности реплики. За объективом расположена проекционная система, которая отображает на флуоресцентном экране, фотопластинке или современном устройстве отображения информации и перевода его в цифровую форму (типа матрицы ПЗС) увеличенное изображение образца. Энергия применяемых электронных пучков лежит в пределах 60–500 кэВ, хотя имеются уникальные приборы с энергией до 5 МэВ, что позволяет анализировать более толстые образцы. Фотография подобного микроскопа, рассчитанного на напряжение 5 МВ,

построенного в г. Тулуза (Франция) в 1970-х гг., приведена на рис. 5.17. Лестницы и галерея предназначены для облегчения доступа обслуживающего персонала к узлам настройки и юстировки прибора, высота которого превышает 7 метров. После проявления и печатания, осуществляемых обычными фотографическими методами, или соответствующего преобразования изображения получают так называемую электронную микрофотографию. Увеличение конечного изображения может достигать 500 000 раз. Интересно отметить, что при таком, казалось бы, огромном увеличении деталь структуры размером 2 нм на конечном изображении будет иметь размер только 1 мм.

Электроны, отклоняющиеся объектом на достаточно большие углы, задерживаются специальной диафрагмой, а через ее отверстие пройдут только электроны, отклонившиеся на малые углы. Вследствие этого в точках конечного изображения, соответствующих месту расположения тяжелых атомов объекта, электронов окажется меньше, чем в других точках этого изображения. Таким образом, хотя в данном случае амплитудный контраст в том смысле, в каком его понимают в световой микроскопии, не имеет места (прозрачность объекта везде одинакова), все же можно считать, что из-за наличия апертурной диафрагмы достигается эффект, эквивалентный амплитудному контрасту.

Электронные пучки обладают свойствами, аналогичными свойствам световых пучков. В частности, каждый электрон характеризуется определенной длиной волны де Бройля, а разрешающая способность просвечивающего электронного микроскопа определяется эффективной длиной волны электронов. Длина волны зависит от скорости электронов (их энергии), а следовательно, от ускоряющего напряжения: чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов и тем меньше длина волны, а значит, выше разрешение. Значительное преимущество просвечивающего электронного микроскопа в разрешающей способности объясняется тем, что длина волны электронов намного меньше длины волны света. Однако электронные линзы не так хорошо фокусируют, как оптические, поэтому разрешение просвечивающего электронного микроскопа равно 50–100 длинам волн электронов, но и со слабыми линзами в электронном микроскопе можно получить предел разрешения около 0,17 нм, что позволяет различать отдельные атомы в кристаллах. Для достижения разрешения такого порядка необходима тщательная настройка прибора; в частности, требуются высокостабильные источники питания, а сам прибор и его дополнительное оборудование требуют монтажа, исключающего вибрацию.

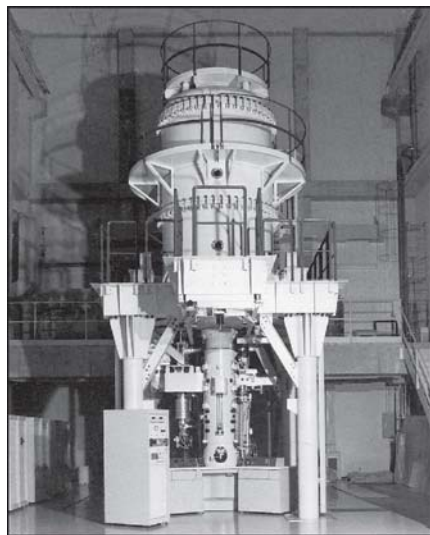


Рис. 5.17. Просвечивающий сверхвысоковольтный электронный микроскоп

В настоящее время имеется большой выбор промышленных образцов просвечивающих электронных микроскопов. Для большей универсальности между объективной и промежуточной линзами устанавливают дополнительную линзу. Преломляющую силу магнитной и электронной линзы в отличие от стеклянных линз можно очень легко менять путем изменения тока возбуждения в обмотке. Благодаря этому увеличение, обеспечиваемое микроскопом, можно изменять непрерывно от нескольких сотен до сотен тысяч раз, а дополнительная линза облегчает возможность получения контрастного изображения во всем этом широком диапазоне. Основное назначение линзы состоит в обеспечении возможности простого быстрого перехода на режим электронографических исследований, когда в качестве активного излучения используется поток ускоренных электронов.

Для получения изображения необходимо, чтобы поток первичных электронов проваимодействовал с образцом и вышел с другой его стороны, т. е. просветил бы его. Поэтому образец должен быть тонким, а электроны должны иметь достаточно большую энергию. Необходимо, как отмечалось выше, либо делать образец чрезвычайно тонким, превращая его по сути в фольгу, либо снимать с его поверхности тонкий отпечаток, называемый репликой, и сохраняющий морфологию поверхности образца.

Если в ПЭМ используется фольга, полученная непосредственно путем доведения образца до столь тонкой структуры, то имеет место разрушающий метод контроля. Если же применяется реплика, представляющая собой выращенную на поверхности образца тонкую пленку (до мельчайших подробностей повторяющую поверхностную структуру образца) и отделенную от него с помощью специальных методик, то этот метод — неразрушающий. Получение таких реплик является исключительно кропотливым и низкопроизводительным процессом с очень малым выходом годных реплик. Для улучшения качества изображения, получаемого с фольги, применяется метод затенения, заключающийся в напылении хорошо поглощающего электроны материала на поверхность фольги под острым углом — так, чтобы он конденсировался больше на одной стороне выступа, чем на другой (рис. 5.18). Для получения реплики на поверхность образца напыляется или каким-либо другим методом осаждается специальный материал, толщиной обычно от 10 до 100 нм. В качестве покрытий (рис. 5.19) используются органические и неорганические напыляемые материалы, электролитически осаждаемые металлы, оксиды и пр., хотя самым распространенным материалом является уголь. Затем подложка удаляется, и свободная пленка реплики помещается в камеру образцов электронного микроскопа.

Толщина образца должна быть меньше средней длины свободного пробега первичных электронов при упругих столкновениях. Часто возникают ситуации, когда морфология исследуемого объекта характеризуется наличием фазовых границ, выходящих на обе поверхности просвечиваемой фольги, что накладывает дополнительные ограничения на максимально допустимую толщину образца.

Приготовление фольги является тоже весьма трудоемким процессом, поскольку применение для этой цели каких-либо механических устройств на

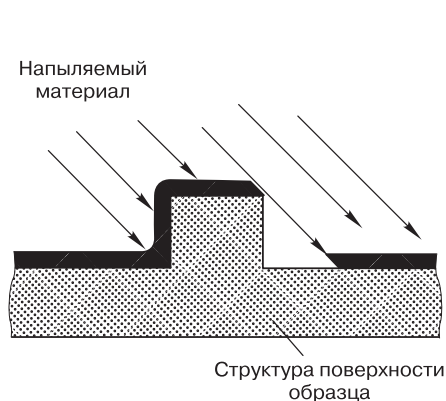


Рис. 5.18. Схема метода оттенения фольги [281]

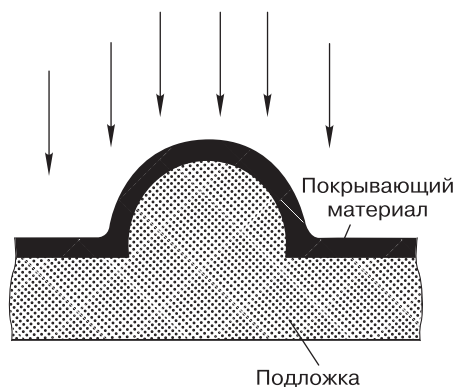


Рис. 5.19. Схема метода создания реплики [281]

последней стадии невозможно. Обычно образец разрезается на миллиметровые пластинки, которые механическим путем полируют до толщин порядка 50 мкм. Затем образец подвергают прецизионному ионному травлению с обратной стороны от исследуемой поверхности, в результате чего его толщина уменьшается до 500–100 Å. Если образец имеет сложный состав, то надо учитывать, что скорость эрозии различных материалов при ионном распылении различна. В общем итоге получаемый срез дает прямую информацию не столько о самом образце, сколько о чрезвычайно тонкой пленке, оставшейся после его обработки. Поскольку большая часть подложки безвозвратно исчезает, трудно скоррелировать получаемые данные с характеристиками носителя-подложки.

Контрастность увеличенного изображения достигается за счет столкновений электронов с атомами мишени, что приводит к их рассеянию и потерям энергии, поэтому эти электроны отклоняются от направления оптической оси и не участвуют в процессе создания изображения. Чтобы собрать рассеянные электроны в фокальной плоскости изображения линз объектива, используется апертурная диафрагма, которая исключает образование фона на экране и вуали на фотопластинке. Апертура — это действующее отверстие оптической системы, определяемое размерами линз или диафрагмами. Оптимально ее размер целесообразно уменьшать до тех пор, пока распыление изображения вследствие сферической аберрации не станет таким же, как вследствие дифракции. Фокусному расстоянию линз объектива, равному 2 мм, соответствует диаметр апертурной диафрагмы 50 мкм.

Совершенствование технической и технологической базы электронной микроскопии привело к появлению так называемой высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 5.20 показан современный просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-4000EX, оснащенный электронной пушкой с полевой эмиссией катода. Такая пушка дает пучок высокой яркости (в 100 раз ярче, чем с катодом из гексаборида лантана), и намного стабильнее.



Рис. 5.20. Просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения фирмы JEOL (Япония)

Микроскоп JEM-4000EX имеет множество дополнительных функций, таких как высокочувствительное сканирование электронным пучком (STEM), система анализа потерь энергий электронов (EELS), энерго-дисперсионный спектрометр рентгеновского излучения, обеспечивающих простой способ сбора целого комплекса данных. Все функции основного блока, включая управление и отображение информации, автоматизированы, что значительно повышает удобство использования. Подобные микроскопы оборудованы системой томографии. Экспериментально определенная величина пространственного разрешения по точкам при энергии электронов 400 кВ составляет 0,17 нм, а информационный предел разрешения (разрешающая способность по линиям) — 0,1 нм. Указан-

ные значения разрешающей способности позволяют визуализировать атомную структуру большинства твердотельных материалов, применяемых в различных областях науки и техники. Основным направлением использования ВРЭМ является определение атомных механизмов формирования поверхностных, объемных и граничных дефектов в полупроводниках. На рис. 5.21 показаны полученные с помощью ВРЭМ-микроскопа фотографии кластеров собственных точечных дефектов в кремнии [282].

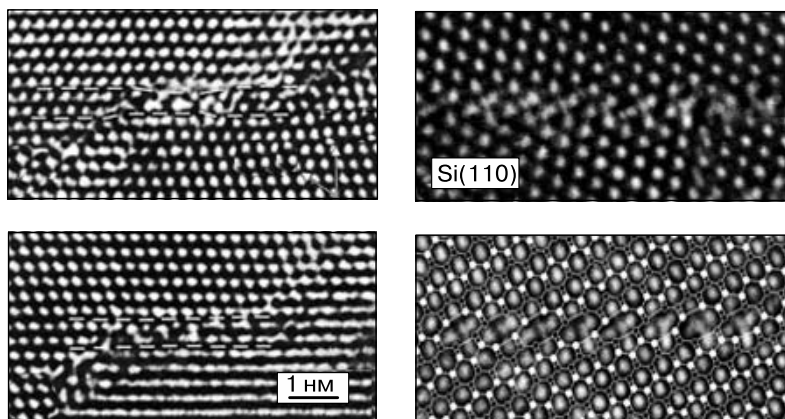


Рис. 5.21. Кластеры собственных точечных дефектов в кремнии [282]

На ранних стадиях применения микроскопии высокого разрешения интерес отдавался изучению структуры единичных дефектов (точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, межзеренных границ и пр.), но в настоящее время интерес больше связан с изучением процессов взаимодействия дефектов различной природы, природы групп атомов окружающих дефекты (примесные атмосферы) и их перемещения в материале кристалла [283].

Важное место в исследованиях, связанных с применением электронной микроскопией высокого разрешения, по-прежнему занимают работы по идентификации положений атомов различной природы на изображениях (так называемые структурные исследования). Следует отметить, что появление новых приборов с улучшенными параметрами разрешения (JEM-4000EX и др.) не привели пока к качественному скачку в наблюдении кристаллических решеток металлов с малыми межплоскостными расстояниями. Микроскопия высокого разрешения является главным средством в исследовании структуры внутренних поверхностей раздела, так как позволяет получать информацию непосредственно об атомных позициях на внутренних поверхностях раздела [284]. Следует отметить, что если в исследовании границ зерен, двойников и внутренних поверхностей раздела полупроводников имеются уже значительные успехи, то аналогичные исследования для металлов и керамик сталкиваются с определенными трудностями, связанными в большей степени с инструментальными проблемами: металлы обычно имеют небольшие межплоскостные расстояния, поэтому требуется предельная разрешающая способность прибора. Керамики и другие кристаллы сложных химических соединений имеют достаточно сложное устройство границ. Как правило, внутренние поверхности раздела в этих материалах содержат области, отличающиеся от матрицы структурой и химическим составом. Поэтому для расшифровки изображений высокого разрешения приходится привлекать дополнительные компьютерные методики, а при расчетах изображений необходимо учитывать вклад высших Фурье-гармоник.

Для расшифровки изображений высокого разрешения внутренних границ раздела часто применяются методы машинного моделирования, что решает проблему расшифровки структуры межзеренных границ в металлах, так как для структур с малыми межплоскостными расстояниями это, по существу, единственная возможность идентификации наблюдаемых структур.

Электронная микроскопия высокого разрешения оказалась мощным методом в изучении свойств реальной поверхности, где она служит своеобразным мостом между фундаментальными проблемами физики поверхности и такими технологическими проблемами, как гетерогенный катализ. В настоящее время техника получения изображений высокого разрешения специально приготовленных срезов монокристаллов, выявляющих структуру поверхности, достаточно разработана. Такие исследования проводятся, как правило, в высоковакуумных микроскопах.

Значительный интерес к ВРЭМ также наблюдается в связи с развитием нанотехнологии и особенно методов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков. Подвергаемые исследованию ультрадисперсные и наноразмерные частицы высаживаются на очень тонкую и практически прозрачную

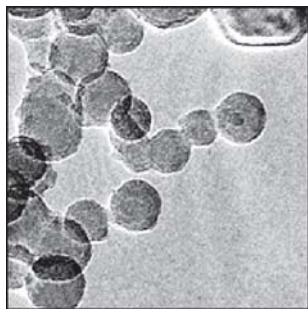


Рис. 5.22. ВРЭМ-изображение наночастиц Al [285]

для электронных лучей мембрану, после чего помещаются в колонну. Таким образом, их структуру можно наблюдать непосредственным образом, практически так же, как в обычном оптическом микроскопе, только с несравненно более высоким разрешением (рис. 5.22). Отпадает (в отличие от РЭМ-методик) необходимость в интерпретации полученного изображения, что существенно облегчает работу исследователя.

Важнейшей особенностью просвечивающего микроскопа является возможность получения изображений структур с атомарным разрешением. Это позволяет анализировать отдельно взятые наночастицы на довольно больших площадях (до 1 мм).

5.5. Растровая электронная микроскопия.

Общие представления

Вся информация относительно объектов нанотехнологии и наномира поступает в косвенном виде и требует соответствующей интерпретации для ее осмысления. До настоящего времени метрологическим и технологическим инструментом (зондом), имеющим минимальные размеры, является остросфокусированный и максимально сжатый пучок заряженных частиц электронов или ионов, и вряд ли что-либо в этом смысле изменится. Электроны существенно более предпочтительны, поскольку масса электронов мала, соответственно, их использование не вызывает в исследуемом объекте физико-химических или структурных изменений. Поэтому применение электронных зондов в качестве исследовательского инструмента является неразрушающим методом контроля, естественно, при определенных параметрах энергии и тока пучка.

При взаимодействии электронного зонда с твердым телом возникает масса различных физических явлений, которые могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта. Можно выделить следующие основные методы исследования твердого тела, связанные с электронным зондом:

- АЕМ — аналитическая электронная микроскопия;
- AES — электронная оже-спектроскопия;
- AEAPS — электронная оже-спектроскопия потенциала появления;
- EDS — энергодисперсионная спектроскопия;
- EELS — спектроскопия электронных потерь энергии;
- EMA — электронный микроанализ;
- ESCA — электронная спектроскопия для химического анализа;
- FEM — полевая электронно-эмиссионная микроскопия;
- HEED — дифракция электронов высоких энергий;

- HREELS — спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения;
- LEED — дифракция электронов низких энергий;
- RHEED — дифракция электронов высоких энергий;
- SEM — сканирующая электронная микроскопия (в отечественной литературе часто употребляется и другое название — растровая электронная микроскопия, с аббревиатурой РЭМ);
- TEM — просвечивающая электронная микроскопия (соответственно — ПЭМ).

В случае режима растрового сканирования электронный луч отклоняется с помощью отклоняющих систем так, что сфокусированное на поверхности объекта пятно описывает на образце ряд параллельных линий, отстоящих друг от друга на ширину, равную диаметру пятна. Длина линий, размеры пятна, скорость развертки и число линий могут меняться в широких пределах. Для измерения интенсивности различных излучений, инициируемых электронным зондом в твердом теле, применяются детекторы с широким углом захвата. Интенсивность свечения видеоконтрольного устройства на основе синхронной электронно-лучевой трубки модулируется сигналом с детектора, формируя видимое изображение объекта.

Впервые такая система была создана Манфредом фон Арденне в 1938 г. и независимо от него В. К. Зворыкиным в США в 1942 г. Фирма Cambridge Instruments в 1964 г. выпустила серийно РЭМ «Стереоскан», положив начало широкому применению этих приборов во всех областях естественных наук (объем продаж в первые годы составил около 1200 аппаратов в год, и спрос на эту аппаратуру до сих пор сохраняется). Использование острого фокусированного (до 10 \AA в диаметре) электронного зонда в методе РЭМ позволяет исследовать локальную область образца примерно таких же размеров. Растровая электронная микроскопия является одним из самых востребованных методов изучения наномира и будет рассмотрена наиболее тщательно и подробно. Блок-схема РЭМ представлена на рис. 5.23.

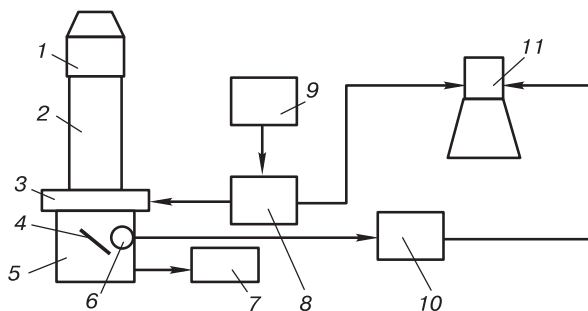


Рис. 5.23. Блок-схема РЭМ: 1 — источник электронов (электронная пушка); 2 — электронно-оптическая колонна; 3 — отклоняющая система; 4 — камера образцов; 5 — образец; 6 — детектор; 7 — откачная система; 8 — отклоняющие катушки; 9 — генератор развертки; 10 — усилитель детектированного сигнала; 11 — видеоконтрольное устройство

Формирование и использование острогофокусированных электронных пучков в метрологических и иных целях связано с некоторыми физическими явлениями, существенно ухудшающими возможную разрешающую способность. Для получения с помощью РЭМ наиболее достоверной информации об объекте исследовательский зонд (электронный луч) должен иметь характеристики, максимально приближенные к идеальным: сечение луча должно быть идеально круглым, распределение плотности тока по сечению пучка — П-образным, а энергия электронов — одинаковой. Однако в каждой реальной оптической системе возникают ошибки (погрешности изображения), вызываемые отклонением луча от идеальной формы и того направления, по которому он должен был идти. Такие ошибки или отклонения носят название аберраций.

Сферическая аберрация возникает вследствие того, что электроны, движущиеся по траекториям, удаленным от оптической оси, фокусируются сильнее, чем электроны, движущиеся вблизи оптической оси. Для электронных лучей, проходящих через линзу, оптическая сила линзы тем больше, чем дальше они от оптической оси, — это вызывает появление на образце кружка рассеяния.

Хроматическая аберрация обусловлена начальным разбросом электронов по энергиям, а следовательно, и по скоростям, при прохождении их через линзу. Эти изменения в большей степени происходят вследствие несовершенства стабилизации различных источников питания, нежели вследствие чисто физических причин.

Дифракция обусловлена волновой природой электронов и ограничениями на апертуру в линзе объектива, которые обеспечивают так называемый кружок рассеяния $d = 1,22/\alpha$; $\lambda = 12,26/E^{1/2}$ (энергия электронов E — в эВ, λ — в Å); α — угол расхождения.

Астигматизм обусловлен тем, что на практике электростатические и магнитные линзы не обладают совершенно идеальной симметрией вследствие ошибок при механической обработке, неоднородности магнитных полей внутри железа, асимметрии обмоток и нерегулярностей, вызываемых загрязнениями и рядом других причин. Поэтому линза, а соответственно, и пятно на поверхности образца имеют не круговую, а эллиптическую симметрию.

Общий вид современного РЭМ показан на рис. 5.24. Фирма JEOL имеет большой опыт инженерно-конструкторской деятельности в области электронной микроскопии. В приведенном в качестве примера РЭМ JSM-6510 используется разработанная JEOL коническая линза с сильным возбуждением, что дает возможность исследовать большие образцы с гарантированным разрешением 1,0 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 2,2 нм при 1 кВ. В камере образцов могут быть размещены образцы диаметром до 200 мм. Данная модель оснащена автоматизированным механизмом перемещения по X , Y и R и поворотным координационным столиком.



Рис. 5.24. Растровый электронный микроскоп фирмы JEOL

На рис. 5.25 представлен изготовленный фирмой ОАО SELMI (бывший Сумской завод электронных микроскопов) растровый измерительный электронный микроскоп РЭМ-106И с камерой низкого вакуума. Он предназначен для исследований в материаловедении, нанотехнологиях, физике, химии, геологии, микроэлектронике, биологии, медицине и других областях с гарантированными метрологическими параметрами измерений линейных размеров субмикронного диапазона и массовой доли элементов в составе исследуемых объектов. Занесен в Государственный реестр средств измерений РФ, а также в госреестр СИ Украины как средство измерения.



Рис. 5.25. РЭМ-106И, производства ОАО SELMI

Если в оптическом микроскопе глазом наблюдается реальная поверхность, то в РЭМ никакого изображения в реальности не существует и нет лучей, идущих от объекта к изображению. Изображение в РЭМ есть абстрактное построение, результат отображения определенных физических процессов, протекающих при взаимодействии электронного зонда с твердым телом. Его можно лишь интерпретировать как изображение, но для этого надо понимать физические механизмы, посредством которых оно формируется, и почему при перемещении зонда по поверхности образца сигнал от точки к точке претерпевает изменения. В каждой точке сканируемой поверхности происходит взаимодействие электронов первичного пучка с веществом, в результате чего возникает ряд вторичных эффектов: образуются упруго и неупруго отраженные электроны, истинно вторичные электроны, рентгеновское излучение и другие виды электромагнитного излучения (катодолюминесценция); часть электронов проходит через образец на землю, образуя ток поглощенных электронов. Все эти эффекты и еще ряд других служат основой для получения информации о морфологии поверхности образца, химическом составе и кристаллографической ориентации, конфигурации электрических и магнитных полей над поверхностью образца и т. д.

Потоки электронов, испускаемые веществом, различного рода излучения, улавливаются специальными датчиками и детекторами и после усиления и преобразования используются для модуляции яркости электронно-лучевой трубки на экране видеоконтрольного устройства (ВКУ). При этом каждой точке на поверхности образца соответствует определенная точка на экране электронно-лучевой трубки, поскольку развертка по поверхности образца и на экране ВКУ осуществляется синхронно. Яркость каждой точки на экране определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца, которая изменяется при движении электронного зонда по поверхности образца и обеспечивает контраст в изображении разных участков поверхности на экране электронно-лучевой трубки. Развертка луча может осуществляться с разной скоростью — от телевизионной (25 кадров в секунду) до сколь угодно малой. Чем меньше скорость движения луча по поверхности образца, тем выше



Рис. 5.26. Камера образцов РЭМ. Источник: <http://lab.bmstu.ru/rem/parts2/parts2/index.htm>

качество снимаемой информации. Так как в процессе взаимодействия электронного луча с твердым телом генерируются различные виды излучений, то для полноценного исследования камеры с образцами комплектуются датчиками и детекторами различного типа и назначения. Образец такой камеры показан на рис. 5.26.

В первых приборах подобного типа использовались детекторы отраженных электронов, спектр которых имеет сложный вид (рис. 5.27). Принято подразделять весь поток отраженных электронов на три группы: истинно вторичные электроны, упруго-отраженные электроны и неупруго-отраженные электроны. Совершенно условно считается, что к истинно вторичным электронам, т. е. электронам, принадлежащим атомам исследуемого образца, относятся все вышедшие из образца электроны с энергией менее 50 эВ.

Электроны первичного пучка, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта и передают им часть своей энергии, в результате чего происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из близлежащих к поверхности участков образца. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, лежит в пределах 20 нм. В таком тонком слое рассеивание электронов незначительно, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется в основном диаметром первичного пучка. А истинно вторичные электроны обеспечивают максимальную по сравнению с другими сигналами разрешающую способность порядка 5–10 нм и являются в РЭМ основным источником информации для

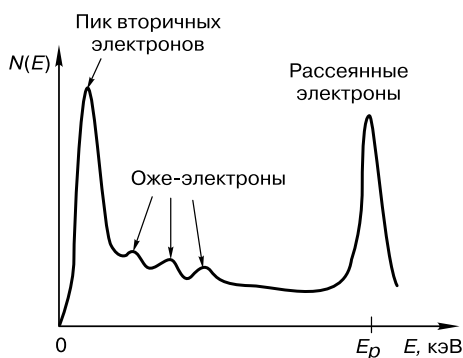
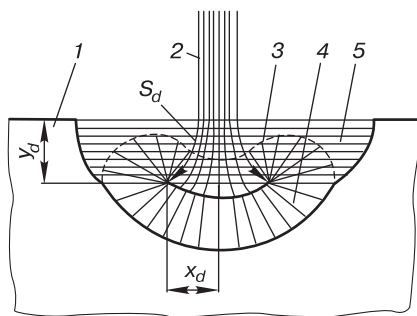


Рис. 5.27. Спектр отраженных электронов [286]

получения изображения поверхности объекта. Количество образующихся

Рис. 5.28. Зона генерации вторичных электронов [287]: 1 — исследуемый образец; 2 — первичный пучок электронов; 3 — зона рассеяния пучка при столкновениях на малые углы; 4 — зона диффузно-рассеянных электронов; 5 — зона рассеяния электронов при столкновениях на большие углы (более 90°); S_d — зона ответственности первичных электронов; x_d — зона ответственности первичных электронов по глубине; y_d — зона ответственности первичных электронов в латеральной области



вторичных электронов зависит в основном от угла падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, морфология микроучастков поверхности вызывает резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов, что и используется для получения информации о топографии поверхности [286].

Отраженные электроны образуются при рассеивании первичных электронов на углы более 90° (в результате однократного упругого рассеяния) или на малые углы (в результате многократного рассеяния). В процессе взаимодействия с образцом первичные электроны, испытав ряд столкновений с атомами образца и теряя при этом энергию, меняют траекторию своего движения и покидают поверхность образца, причем упруго-отраженные электроны изменяют направление движения, но энергию не теряют, она остается равной энергии первичных электронов.

Достижимое разрешение в методе РЭМ зависит таким образом не только от размеров электронного зонда, но и от размеров области генерации обратно-отраженных электронов, которая связана с длиной пробега электронов в материале образца. Размер области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего порядкового номера элементов, входящих в состав материала образца.

Модель зоны взаимодействия монокинетического электронного пучка с веществом приведена на рис. 5.28. Протяженность всей зоны взаимодействия в основном определяется параметрами первичного электронного пучка и характеристиками материала образца.

Электроны, потерявшие в процессе взаимодействия часть энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места падения электронного пучка, поэтому разрешение РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов низкое и изменяется от десятков нанометров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен нанометров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. При этом изображение получается ярким и высококонтрастным за счет высокой энергии электронов, попадающих на детектор. В процессе взаимодействия первичного пучка с объектом возникают также и оже-электроны, которые будут рассмотрены в разд. 5.7.

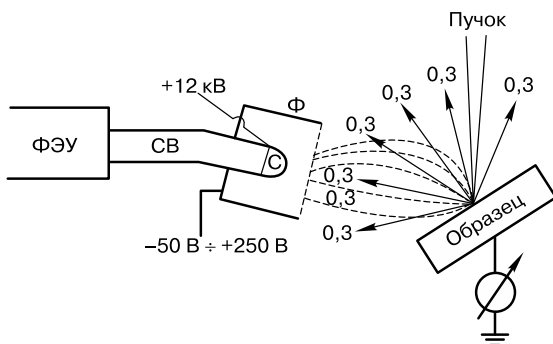


Рис. 5.29. Двухлучевой растровый электронный микроскоп Neon 40

Одной из перспективных разновидностей растрового электронного микроскопа является аналитический автоэмиссионный электронно-ионный (двухлучевой) растровый электронный микроскоп, специализированный для исследования наноструктур, нанопрепарирования, электронно-лучевой и ионно-лучевой литографии, инспекционных целей и подготовки сверхтонких срезов для исследований методами ПЭМ [288]. Выпускает их в основном фирма Zeiss. Примером такого прибора служит двухлучевой микроскоп Neon 60 (рис. 5.29), система которого представляет собой комбинацию автоэмиссионной электронно-оптической колонны GEMINI и автоэмиссионной ионной колонны, сфокусированных в единую точку фокуса. В серии этого прибора реализованы самые последние достижения в области электронной и ионной оптики для применения во всех областях исследований, связанных с нанотехнологиями. Электронно-оптическая колонна GEMINI использует специальную комбинацию детекторов для получения изображений рельефа поверхности с одновременным отображением композиционного контраста в нанометрическом масштабе. При этом электронно-оптическая колонна гарантирует высокое качество изображения, контраст и чистоту. Ионная колонна позволяет получать изображения структуры материала с учетом его химического состава. Комбинация двух разнолучевых колонн в едином приборе дает пользователям инструмент для наноманипулирования на высоких и сверхвысоких увеличениях, причем все процессы, производимые ионным лучом или микро/наноманипулятором, наблюдаются в режиме онлайн.

Детектирование сигнала в растровых электронных микроскопах является нетривиальной задачей, потому что использование сфокусированного электронного зонда диаметром 10 нм от источника диаметром 50 мкм приводит к утрате почти всего тока, эмиттированного катодом. При токе эмиссии 150 мкА ток сфокусированного зонда диаметром 10 нм будет составлять лишь

Рис. 5.30. Детектор Эверхарта–Торнли. Отраженные электроны изображены сплошными линиями, вторичные электроны — пунктирными линиями; Φ — цилиндр Фарадея; С — сцинтиллятор; СВ — световод; ФЭУ — фотоумножитель [289]



~0,01 нА. Полагая в самом оптимистичном случае суммарный коэффициент эмиссии как отраженных, так и вторичных электронов равным единице, получим максимально достижимый ток сигнала лишь 0,01 нА. При этом эффективная эмиссия в основном имеет место в телесном угле единичной полусферы (равном 2π стерадиан). Весь эмиттированный ток удастся зарегистрировать только в особых случаях, поэтому величина измеряемого тока может быть и ниже (от 0,001 нА и менее). При таком слабом сигнале требуется очень большое усиление для регистрации на ВКУ, причем основным препятствием при получении высокого разрешения является шум или случайный характер сигнала. Кроме того, должны учитываться требования к полосе пропускания (частотной характеристике). При размере электронного зонда, равном размеру элемента изображения, максимальная частота регистрируемого сигнала реализуется в том случае, когда имеет место чередование черного и белого элементов. Эти причины послужили стимулом для разработки детекторов, использующих непосредственное электронное умножение.

Наиболее распространенным детектором в растровой электронной микроскопии является детектор типа сцинтиллятор-фотоумножитель, предложенный В. К. Зворыкиным и доработанный впоследствии Т. Эверхартом и Р. Торнли, что и стало причиной его известности под именем последних разработчиков. Основной частью детектора Эверхарта–Торнли (рис. 5.30) является сцинтиллятор (пластинка, выполненная из материала, который испускает свет при попадании в него электронов). Генерируемый в материале сцинтиллятора свет проходит по световоду, попадает на окно фотоумножителя и создает в фотоумножителе каскад электронов.

При высокой эффективности материала сцинтиллятора такая система за счет малых шумов обладает довольно большим коэффициентом усиления. Для оптимального положения сцинтиллятора относительно образца световод может быть изогнут под некоторым углом. Для большинства сцинтилляторов для эффективной генерации света необходимы электроны с энергией от 10 до 15 кэВ. При энергии электронов первичного пучка 20 кэВ или выше большая часть отраженных электронов может возбудить сцинтиллятор, но величина энергии истинно вторичных низкоэнергетических электронов недостаточна для активации сцинтиллятора. Для их использования на сцинтиллятор для ускорения низкоэнергетических электронов до энергии, достаточной для возбуждения сцинтиллятора, подается потенциал порядка 12 кВ.

При выборе сцинтилляционного материала следует учитывать его эффективность и время послесвечения, вызванное электронами, так как прежде чем пучок достигнет следующего элемента изображения, люминесценция сцинтиллятора должна упасть до малого уровня, иначе произойдет усреднение информации от отдельных элементов изображения и ухудшится качество изображения. К сожалению, большинство сцинтилляционных материалов деградирует под действием электронов высоких энергий и должно периодически заменяться для получения максимальной эффективности. Детектор Эверхарта–Торнли представляет очень удобную систему для изучения как вторичных, так и отраженных электронов. Можно определять контраст, создаваемый отраженными электронами (путем изучения изображения с использованием вторичных электронов) или только вторичными электронами (методом исключения вторичных электронов из сигнала).

Другими часто используемыми устройствами для детектирования электронов являются электронные анализаторы и вторичные электронные умножители. В современных электронных спектрометрах обычно применяется полусферический анализатор энергий, схема которого представлена на рис. 5.31. Анализатор состоит из коллиматора, где электронный пучок становится параллельным и фокусируется, и полусферического конденсатора. Развертка спектра в полусферическом анализаторе энергий подобного типа может осуществляться двумя способами. В режиме постоянного задерживающего потенциала между входной и промежуточной линзами подается постоянное напряжение задержки ϕ_s , а развертка по энергии электронов производится путем измене-

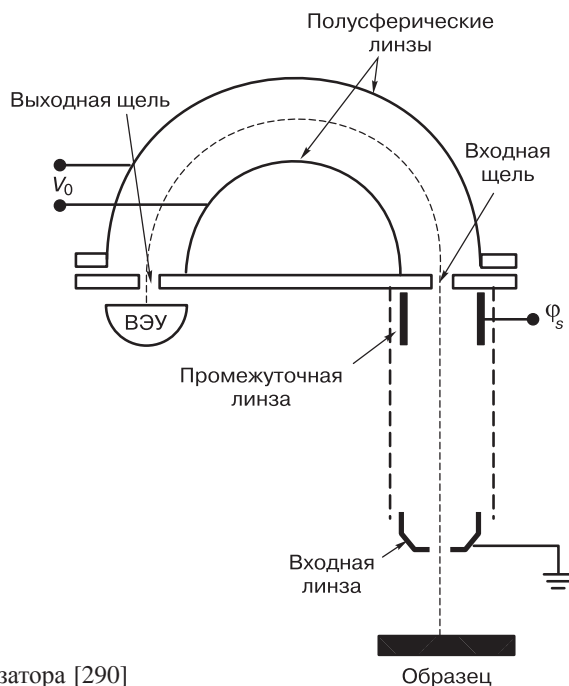
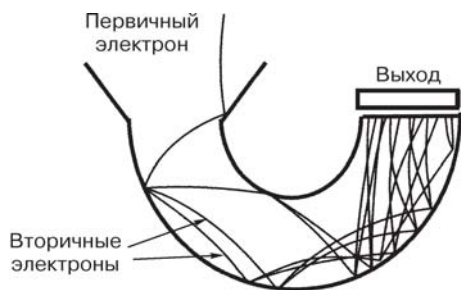


Рис. 5.31. Схема энергоанализатора [290]

**Рис. 5.32.** Схема ВЭУ**Рис. 5.33.** Вторичный электронный умножитель ВЭУ-7

ния напряжения между полусферами. Этот режим удобен для анализа электронов с малыми энергиями, так как в этом случае задерживающим напряжением отсекается интенсивный пик низкоэнергетичных вторичных электронов, и, как следствие, повышается чувствительность и разрешение. В режиме постоянного потенциала полусферических электродов напряжение между полусферическими электродами V_0 остается постоянным, а развертка по энергии электронов производится изменением напряжения задержки. Такой режим удобен для детектирования электронов с энергиями свыше 150 эВ [290].

Основной элемент, расположенный на выходе энергоанализатора, используемый в качестве детектора электронов, — это вторичный электронный умножитель (ВЭУ). Одна из конструкций ВЭУ представляет собой свернутую в спираль трубку, внутренняя стенка которой покрыта материалом с высоким коэффициентом выхода вторичных электронов (рис. 5.32). При многократном соударении электронов в ВЭУ образуется электронная лавина, которая формирует импульс тока, регистрируемый счетной электронной схемой.

Фотография современного ВЭУ-7 приведена на рис. 5.33. Вторичный электронный умножитель ВЭУ-7М предназначен для регистрации потоков корпускулярного и электромагнитного излучений. Состоит ВЭУ из двух микроканальных пластин, соединенных по типу «шеvron».

Другим распространенным устройством для детектирования потока электронов является твердотельный детектор, схема которого показана на рис. 5.34. Действие твердотельного, или полупроводникового, детектора основано на эффекте возникновения пары электрон–дырка при взаимодействии электронов достаточной энергии с полупроводником. Если на противоположных поверхностях полупроводника располагаются электроды, к которым будет приложена разность потенциалов, то свободные электроны будут притягиваться положительным электродом, а дырки будут перемещаться в противоположном направлении, за счет чего во внешней цепи и потечет ток. Усиленный соответствующим образом, он используется для формирования видеосигнала. В такой системе в цепи будет протекать ток даже в том случае, если электроны не попадают на детектор. Этот фоновый, или «темновой», ток не несет информации и тем самым приводит к деградации детектируемого сигнала. Если же

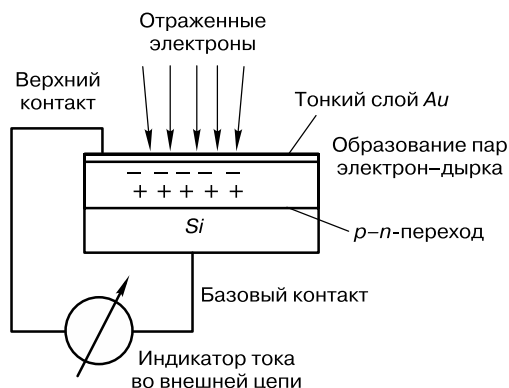


Рис. 5.34. Схема твердотельного детектора [289]

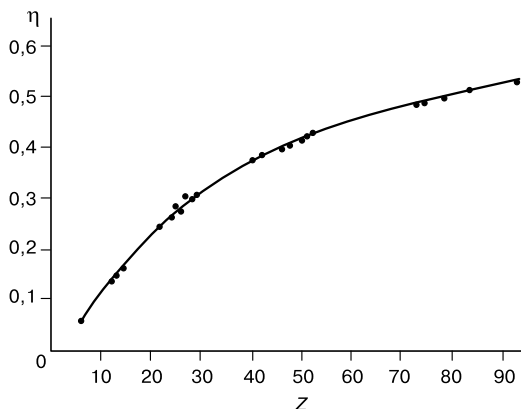
в полупроводнике имеется p - n -переход, то существует тянущее электрическое поле через переход, на котором может происходить разделение образовавшихся электронно-дырочных пар без внешнего поля. В такой схеме темновой ток минимален и используется полный сигнал. Надо отметить, чем выше энергия падающих электронов, тем больше рождается электронно-дырочных пар. Детектор, таким образом, чувствителен к энергии.

5.6. Механизмы формирования контраста в РЭМ

Для того чтобы грамотно анализировать информацию, получаемую в результате взаимодействия электронов с твердым телом, необходимо понимать, каким образом эта информация возникает. Важным понятием с этой точки зрения является контраст. При детектировании потока отраженных от образца электронов в детектирующем и анализирующем блоках для каждой точки на образце формируется соответствующий сигнал. Поскольку структура, топография и состав образца в разных его точках могут различаться, в сигналах, полученных от разных точек, будет наблюдаться некоторая разница. Определим эту разницу как контраст $C = \Delta S / S_{\text{ср}}$, где ΔS — изменение сигнала между двумя любыми точками на изображении, $S_{\text{ср}}$ — усредненный сигнал. Если в двух точках сигнал различен по величине, то существует контрастность изображения между этими двумя точками и мерой контраста является величина $C = (S_1 - S_2) / S_{\text{ср}} = \Delta S / S_{\text{ср}}$.

С точки зрения физики взаимодействия электронов с образцом и анализа полученного сигнала, существуют два различных метода формирования контраста. В общем случае сигнал между двумя точками на изображении будет различным из-за физического различия во взаимодействии электронов зонда с образцом. В этом варианте число электронов, покидающих образец, для разных его точек в общем случае будет разным. Во втором варианте разница в сигнале формируется за счет последующего поведения результатов взаимодействия, т. е. после того, как электроны покинут образец. Но число покинувших образец электронов во всех его точках будет одинаковым. Рассмотрим основные физические механизмы возникновения контраста.

Рис. 5.35. Химический контраст в РЭМ [289]



Контраст, зависящий от порядкового номера элемента (химический контраст), обусловлен наличием в образце областей, различающихся по своему химическому составу. С возрастанием порядкового номера элемента материала мишени Z коэффициент отражения электронов η увеличивается, как показано на рис. 5.35 для энергии электронов 30 кэВ при нормальном падении луча [289]. Области с большим сигналом на изображении многофазного объекта будут соответствовать участкам образца с меньшим порядковым номером элемента, областям с промежуточным порядковым номером будут соответствовать сигналы промежуточных уровней. Если исследуемая область является сплавом или химическим соединением, то эффективный коэффициент отражения равен усредненным коэффициентам отражения чистых элементов с учетом их стехиометрии.

При регистрации сигнала на экране ВКУ обычно подбирают усиление, яркость, контраст и другие регулировки ВКУ таким образом, чтобы элемент с самым высоким порядковым номером выглядел на экране белым, элемент с самым низким порядковым номером — черным, а с промежуточными значениями соответствовал бы разным градациям серого. В этом случае удастся использовать полный динамический диапазон ВКУ (все градации серого — от черного до белого, которые может воспроизвести ВКУ, будут представлены на изображении). Так как сигнал отраженных электронов связан с количеством электронов, покинувших образец, что влияет на поглощенный объектом ток, контраст, обусловленный порядковым номером элемента, может быть также получен на изображении в режиме поглощенного тока. Однако в этом случае фаза, соответствующая самому низкому порядковому номеру, будет выглядеть белой.

Самой близкой и наглядной аналогией для контраста, обусловленного порядковым номером элемента, являются представления о цвете [291]. Для лучшей интерпретации получаемых результатов определенным значениям сигнала присваивается определенный цвет (совершенно произвольно, согласно вкусам и предпочтениям конкретного исследователя). Однако взаимодействие электронов с твердым телом — не то же самое, что взаимодействие света с веществом, поэтому получаемое изображение имеет наглядность и приятность, но абсолютно не несет никакого физического смысла. Химический контраст

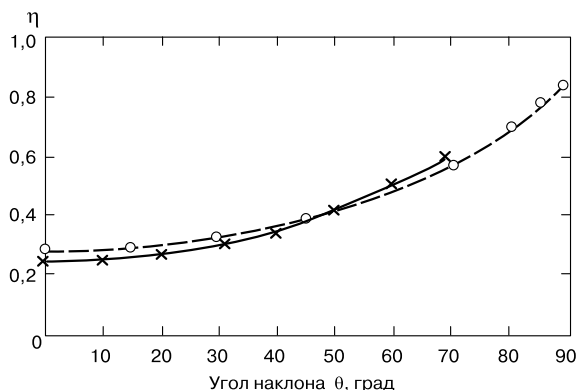


Рис. 5.36. Топографический контраст в РЭМ [289]

обусловлен в основном различием в количестве покидающих образец электронов.

В нанотехнологии использование химического контраста не нашло широкого применения, поскольку он не очень значителен для материалов с близкими порядковыми номерами. Целесообразно его использовать для анализа объектов, состоящих из материалов, значительно отличающихся по порядковому номеру.

Топографический контраст обусловлен влиянием топографии образца (наличием на его поверхности шероховатостей или какого-либо рельефа) на электроны, как на отраженные, так и на вторичные. Установлено, что коэффициент отражения электронов η зависит от угла наклона Θ электронного зонда к поверхности и, принимая минимальное значение при нормальном положении зонда, возрастает до единицы при увеличении наклона, как показано на рис. 5.36 для сплава Fe + 3,22% Si и энергии электронов 30 кэВ. Если образец имеет ограниченную поверхность с различным углом наклона плоских поверхностей по отношению к первичному пучку электронов, то те поверхности, которые расположены под углом, более близким к углу наклона зонда, дают наибольший сигнал, а следовательно, выглядят наиболее яркими на изображении. Такой контраст связан только с эффектом количества вылетающих электронов. Однако и процесс отражения электронов обладает сильной направленностью. Максимальное число отраженных электронов лежит в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности и направлению падения первичного пучка, к этому же добавляется и высокая направленность используемых детекторов. Для формирования изображения можно пользоваться и поглощенным током, но тогда картинка будет формироваться только за счет электронов, покинувших образец.

Экспериментально установлено, что коэффициент вторичной эмиссии δ существенно возрастает с увеличением угла наклона Θ , так как для большинства материалов глубина выхода истинно вторичных электронов составляет примерно 10 нм. При таких малых глубинах число упругих соударений, которые претерпевает первичный пучок, минимально, так что большинство электронов пучка движется почти параллельно направлению его падения [292].

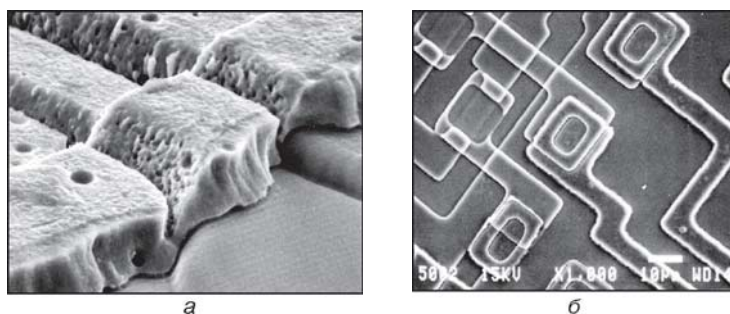


Рис. 5.37. РЭМ-изображение (топографический контраст) элемента микросхемы. Увеличение $\times 13000$ (а) и $\times 1000$ (б)

При отклонении его на некоторый угол длина пути возрастает, а число образующихся вторичных электронов на единицу длины пути первичного электрона остается прежним, поэтому выход истинно вторичных электронов увеличивается, т. е. с поверхностей, имеющих больший угол наклона, будет вылетать большее количество вторичных электронов.

Метод топографического контраста в режиме вторичной электронной эмиссии чрезвычайно чувствителен к геометрической конфигурации поверхности образца и позволяет обнаруживать незначительные локальные изменения угла наклона. Топографический контраст обладает максимальной наглядностью (рис. 5.37) и зачастую вводит исследователей в заблуждение, в результате чего полученное изображение они трактуют как обычную, привычную для глаза человека, фотографию. Особенностью использования метода РЭМ является возможность легко изменять область сканирования, от единиц микрометров до десятков миллиметров, что делает его незаменимым при исследовании наноструктур.

В случае ограниченного образца вклад в детектируемый сигнал дадут только те грани, рассеяние с которых происходит по направлению к детектору. В образце со случайно ориентированными гранями многие из них будут выглядеть на изображении почти черными, так как высокая направленность сигнала ограничивает расположение плоскостей, с которых принимается сигнал, малым диапазоном ориентации [293]. Топографический контраст в отраженных электронах, полученный с помощью детектора Эверхарта–Торнли, является комбинацией траекторного и связанного с количеством вылетающих электронов эффектов, причем преобладают траекторные эффекты. Если же для формирования изображения используется поглощенный ток, траекторные эффекты исчезают, а топографический контраст проявляется только за счет эффекта, связанного с количеством вылетающих электронов. Сигнал поглощенного тока инвертирован, поэтому грани, наклоненные под большими углами, могут выглядеть яркими. Траекторные эффекты при получении изображений в отраженных электронах с помощью детектора Эверхарта–Торнли должны всегда учитываться при интерпретации изображения.

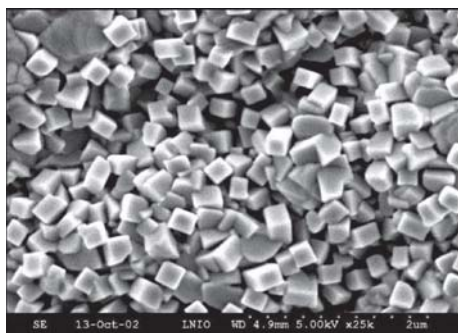


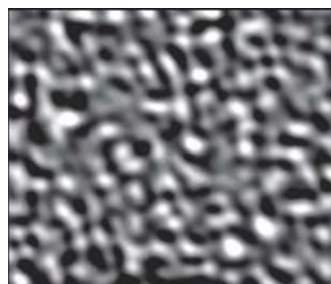
Рис. 5.38. РЭМ-изображение (топографический контраст) нанокристаллов PbSe

ции, полученной в результате исследований топографического контраста, с помощью специальных компьютерных программ, позволяет эту латентную структуру визуализировать (рис. 5.39). Такие уникальные особенности делают метод РЭМ совершенно незаменимым для целей нанотехнологии.

Вольтовый, или потенциальный, контраст возникает за счет того, что траектории вторичных электронов, энергии которых, по определению, лежат в области $0 < E < 50$ эВ, весьма чувствительны к воздействию поверхностных потенциалов. При этом положительный потенциал на образце затруднит попадание электронов на детектор, а отрицательный будет этому способствовать. Поэтому на интегральной схеме области с отрицательным потенциалом будут более светлыми из-за изменения числа вторичных электронов, достигающих детектор. Потенциальный контраст является чисто траекторным типом контраста, и в режиме поглощенного тока эффекты контраста не наблюдаются. Из каждой точки образца вылетает одинаковое количество электронов, но число электронов, достигающих коллектор, различно для разных точек из-за траекторных эффектов.



a



б

Рис. 5.39. РЭМ-изображение медной наноразмерной пленки до (*a*) и после (*б*) компьютерной обработки

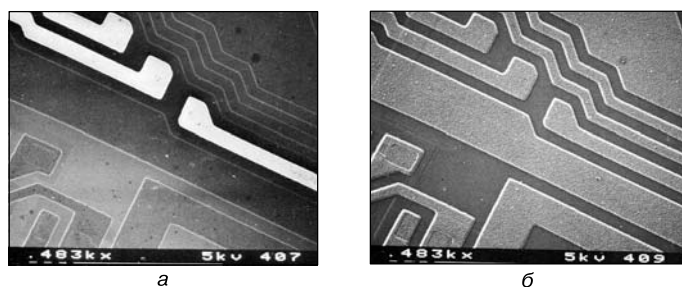


Рис. 5.40. Вольтовый контраст: *а* — светлые области микросхемы находятся под отрицательным потенциалом; *б* — тот же участок микросхемы, но снятый без подачи потенциала

Отрицательный потенциал порядка нескольких вольт будет способствовать вылету вторичных электронов, и большая часть их достигнет детектора. На интегральной схеме, где некоторые части образца могут находиться под более отрицательным потенциалом, чем остальные, мы увидим отрицательно заряженные области в светлом контрасте по сравнению с областями, находящимися под положительным потенциалом, так как большая часть электронов попадает на детектор именно с отрицательно заряженных областей. Такой контраст возникает из-за изменения числа вторичных электронов, достигающих детектор (рис. 5.40).

Вольтовый контраст используется для непосредственного изучения полупроводниковых схем и приборов, поскольку с его помощью могут непосредственно наблюдаться эффекты, связанные с подачей напряжения смещения на образец. Он применяется для анализа отказов микросхем, и с помощью растрового электронного микроскопа могут быть обнаружены неисправные части интегральных схем и установлен источник брака. Кроме того, этот метод исследования чрезвычайно интересен для полупроводниковой промышленности, и поэтому было предпринято много попыток повышения его чувствительности для наблюдения очень малых разностей потенциалов на поверхности.

Вопрос об абсолютном измерении потенциала находится, тем не менее, на уровне дискуссий, поскольку интересующие нас траектории вторичных электронов также чрезвычайно чувствительны к воздействию поперечного электрического поля, которое хотя и не влияет на определение относительного потенциала, но затрудняет попытки проведения абсолютных измерений. Действие поперечных полей может быть ослаблено за счет приложения высокого ускоряющего напряжения перпендикулярно поверхности образца, но это не всегда практически применимо.

В классическом виде вольтовый контраст является статическим эффектом и измеряется после установления потенциала на поверхности микросхемы. Однако в современных микроскопах возможна реализация так называемого стробоскопического режима, который позволяет наблюдать поведение потенциального контраста в динамике. При проведении любых наблюдений потенциалов на поверхности необходимо учитывать влияние поверхностных

загрязнений. Анализ подобных загрязнений по растру показал, что они создают сильный вольтовый контраст вследствие того, что пленка загрязнений является непроводящим материалом, и на поверхности накапливается поверхностный заряд. Если загрязнения и образец обладают неодинаковыми поверхностными свойствами, то при измерении напряжения могут возникнуть эффекты, не имеющие отношения к изучаемой поверхности и носящие название артефактов. Следовательно, для тщательного определения разности потенциалов необходимо принять меры для исключения влияния эффектов загрязнений.

Вольтовый контраст в РЭМ является уникальным исследовательским инструментом, поскольку позволяет визуализировать электрические поля и потенциалы на поверхности нанообъектов. Возможно его применение и для визуализации наноразмерных электрически заряженных областей, отдельных центров и диполей на исследуемой поверхности.

Контраст, обусловленный наведенным (индуцированным) током, возникает за счет избыточных электронно-дырочных пар. Если сфокусированный зондом электронный пучок находится в непосредственной близости от p - n -перехода, то падающие электроны создают избыточные электронно-дырочные пары или носители. Поле p - n -перехода собирает эти носители в процессе их диффузии в образце, в результате чего во внешней цепи, в которую входит p - n -переход, создается наведенный ток. Этот ток можно использовать для создания видеосигнала в растровом электронном микроскопе. Если носители генерируются на некотором расстоянии от p - n -перехода, превышающем несколько диффузионных длин, то вследствие рекомбинации носителей вклад тока в выходной сигнал будет незначительным либо его вообще не будет. Моделирование процесса генерации электронно-дырочных пар и их рекомбинации по методу Монте-Карло может использоваться для предсказания с хорошей точностью таких физических величин, как время жизни неосновных носителей и скорость поверхностной рекомбинации.

Диффузия примесей p - или n -типа может приводить к появлению локальной пластической деформации за счет искажения решетки, вызванной введением на поверхность большой концентрации примеси при изготовлении исходного p - n -перехода. Поэтому вблизи p - n -перехода обычно образуются дислокации. Для получения изображения таких дислокаций может быть использован метод наведенного тока. Механизм формирования контраста в данном случае связан с повышением уровня рекомбинации избыточных носителей на дислокациях, созданных электронным пучком. Этот метод исследования дефектов кристаллической решетки применим лишь для полупроводников, так как для получения изображения необходимо наличие области поля внутри образца, но в результате получается уникальная возможность идентифицировать раздел областей с разным типом проводимости, что невозможно осуществить каким-либо другим методом. На рис. 5.41 представлено изображение биполярного транзистора КТЗ-102, полученное в режиме наведенного тока и смешанное с изображением во вторичных электронах (область p - n -перехода база-эмиттер, в котором детектируется наведенный ток, обозначена светлой окружностью), размер поля изображения — 1×1 мм, аппаратура фирмы GA-group.

Метод наведенного тока может быть использован для получения информации о диффузионных длинах и временах жизни неосновных носителей в полупроводниковом материале или приборе. Активные области в полупроводнике чаще всего разделяются слоями оксидов либо лежат под внутренними слоями алюминиевой металлизации. Поэтому возрастающая с увеличением ускоряющего напряжения глубина проникновения электронного пучка может служить для индикации того, какая из областей ответственна за наблюдаемые в режиме наведенного тока эффекты.

Поскольку этот метод позволяет визуализировать скрытые области с разными типами проводимости, он является уникальным не только для наноэлектроники (например, для тестирования интегральных схем, выполненных по 45 нм-технологии), но и в целом для нанотехнологии самого широкого применения.

Катодолюминесценция (КЛ) — это возникновение электромагнитного излучения в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра при бомбардировке твердого тела электронным пучком. Взаимодействие высокоэнергетических первичных электронов с образцами приводит к образованию пар электрон–дырка, после чего происходит рекомбинация электронно-дырочных пар, а энергия выделяется в виде длинноволнового излучения. Сигнал катодолюминесценции может быть зарегистрирован с помощью различных детекторов и использован для модуляции яркости электронно-лучевых трубок видеоконтрольного устройства, что позволяет получить изображение излучающей поверхности. Сложность интерпретации изображения в том, что сигнал различается не только по интенсивности, но и по спектральным характеристикам.

Если обеспечить сопряжение детекторов оптического спектрометра с камерой объектов растрового электронного микроскопа, то можно проводить аналитические исследования состава вещества спектроскопическими методами в любой желаемой микрообласти объекта, предварительно установив на нее электронный пучок по изображению во вторичных электронах. При таком режиме реализуется метод локальной катодолюминесценции, позволяющий изучать структуру энергетических уровней в микрообластях объекта. Разрешение в катодолюминесцентном режиме зависит не столько от размера сечения первичного электронного пучка на объекте, сколько от размера области генерации электронно-дырочных пар с последующей их диффузией. Контраст изображения в режиме КЛ в РЭМ будет определяться изменением характеристики КЛ при переходе от одной точки образца к другой. Это изменение зависит от вариации локальных значений параметров электронного пучка или характеристик образца. К характеристикам образца относится все, что вызывает изменение энергетической зонной структуры и концентрации центров рекомбинации: состав, степень легирования, наличие или отсутствие определенных центров излучательной и безызлучательной рекомбинации,

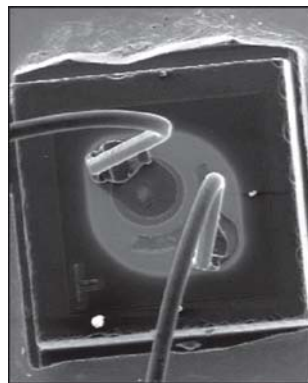


Рис. 5.41. Изображение транзистора КТ3-102 в режиме наведенного тока. Источник: <http://www.ga-group.ru>

кристаллическая структура, степень деформации, наличие структурных дефектов и температура. При понижении температуры объекта интенсивность рекомбинационного излучения будет резко возрастать вследствие уменьшения доли безызлучательных переходов при охлаждении. Таким образом, переход к азотным и особенно гелиевым температурам дает возможность исследовать люминесценцию материалов с малым внутренним квантовым выходом. Области образца, испускающие КЛ различного спектрального состава, обычно бывают случайно распределены по образцу и неразличимы ни в интегральной КЛ, ни в других режимах РЭМ. В этих случаях необходимо использовать аналог обычной флюоресцентной световой микроскопии — режим цветной катодolumинесценции (ЦКЛ) в РЭМ, регистрируя непосредственное цветное КЛ-изображение в естественном цвете на экране цветного кинескопа или других современных средств регистрации. Этот метод можно использовать для фазового анализа и многих других случаев [294].

Многоканальные ЦКЛ-приставки к серийным РЭМ позволяют проводить исследования широкого круга объектов в режимах интегральной КЛ, ЦКЛ в реальных цветах и ЦКЛ высокого спектрального разрешения. Главным преимуществом метода ЦКЛ перед другими методами КЛ является оперативность получения информативных и наглядных результатов. Из-за повышенной чувствительности глаза к цвету на цветном изображении можно различать ничтожно малые изменения в спектре КЛ. Метод ЦКЛ чувствителен к примесям и различным структурным дефектам в кристаллах, благодаря чему он используется для изучения различных включений, распределений дефектов кристаллической решетки по объему образца, процессов роста и растворения в кристаллах природных алмазов, а также в электронике и материаловедении.

При малой мощности и небольшом диаметре электронного зонда сигнал получается низкой интенсивности, поэтому необходима эффективная коллекторная система, способная собрать максимально возможную долю излучаемой люминесценции на фотоумножитель. При этом желательно иметь спектрометр или набор фотоэлектронных умножителей с разными спектральными характеристиками. Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) — это электровакуумный прибор, в котором поток электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения (фототок), усиливается в умножительной системе в результате вторичной электронной эмиссии. При этом ток в цепи анода (коллектора вторичных электронов) значительно превышает первоначальный фототок (обычно в 100 000 раз и выше). Фото ФЭУ приведено на рис. 5.42.

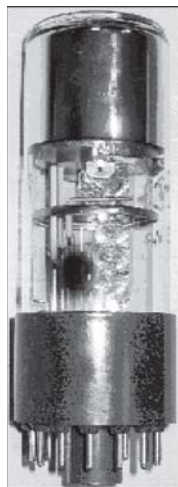


Рис. 5.42. Фотоэлектронный умножитель

Одним из способов получения чрезвычайно эффективного сбора фотонов является размещение над образцом половины эллипсоидального зеркала, для того чтобы собрать все излучение, испускаемое образцом. Электронный пучок проходит через небольшое отверстие в зеркале и попадает

на образец, который располагается в одном из фокусов эллипсоидального зеркала, а испускаемый свет собирается с помощью линзы, помещенной в другом фокусе. Собранный свет попадает на гибкий волоконный светопровод по нормали к его торцу, поступает по нему на фотоумножитель или на входную щель монохроматора. Эффективность сбора в системе с эллипсоидальным зеркалом сильно зависит от положения образца по вертикали, и, следовательно, перед началом проведения экспериментов необходимо проводить юстировку образца по высоте до получения максимальной интенсивности сигнала.

Для оптимальной работы в КЛ-режиме в растровом электронном микроскопе необходимо наличие высокоэффективной коллекторной системы для сбора фотонов; оптического спектрометра в совокупности с многоканальным анализатором; системы легко взаимозаменяемых фотоумножителей, имеющих различные спектральные характеристики; наличие устройства для охлаждения образца до температуры жидкого азота или даже до температуры жидкого гелия; наличие приспособления для исключения попадания на образец или коллектор светового излучения от источника первичных электронов; наличие микширующих устройств, позволяющих наблюдать КЛ в комбинации с другими сигналами электронной эмиссии. Также требуется избегать потери интенсивности и возможных артефактов, обусловленных зарядкой образца, необходимо работать с ненапыленными образцами при более низких ускоряющих напряжениях и токах первичного электронного пучка, а не прибегать к напылению проводящего материала на непроводящие или органические образцы.

Естественное свечение различных нанообъектов под воздействием электронного луча дает исследователям возможность непосредственно изучать структуру и состав наноразмерных частиц и пленок.

Контраст за счет каналирования электронов напрямую связан с кристаллографической природой исследуемого объекта. Движение заряженных частиц внутри монокристалла вдоль «каналов», образованных параллельными рядами атомов или плоскостей, было предсказано М. Т. Робинсоном и О. С. Оэном в 1961 г. и обнаружено в 1963 г. Принято различать аксиальное и плоскостное каналирование

Аксиальное каналирование наблюдается, когда пучок быстрых заряженных частиц падает на монокристалл под малым углом к одной из кристаллографических осей. При этом положительно заряженная частица, приближаясь к одной из цепочек атомов, параллельных кристаллографической оси, в результате серии последовательных актов слабого рассеяния на упорядоченно расположенных атомах плавно искривляет свою траекторию так, что наблюдается почти зеркальное отражение частицы от цепочки.

Плоскостное каналирование наблюдается при падении пучка под малым углом к кристаллографической плоскости. В этом случае частицы попеременно отражаются от соседних плоскостей; их траектория напоминает синусоиду. В результате взаимодействия электронного пучка с атомами твердого тела происходит отклонение электронных траекторий от первоначального направления движения (периодичность расположения атомов в кристалле может оказать влияние на процесс взаимодействия). Эффект каналирования электронов возникает из-за различия в плотности упаковки атомов вдоль различных кри-

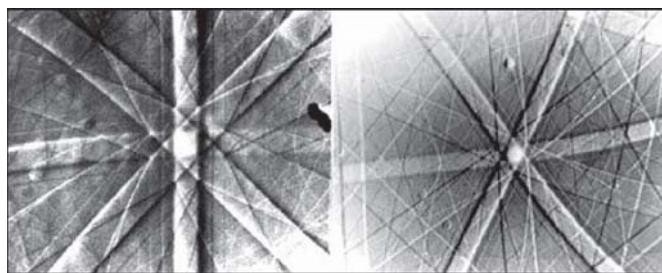


Рис. 5.43. Картины каналирования, полученные с поверхности монокристалла кремния: (111) — слева; (100) — справа

таллографических осей, при этом могут возникнуть благоприятные условия для проникновения электронов вглубь твердого тела между рядами атомов. Канализованные частицы имеют существенно большие пробеги по сравнению с частицами, движущимися в отсутствие этого эффекта.

Периодическое расположение атомов может оказывать влияние на электрон в любом месте траектории, но на эффект каналирования оказывают влияние лишь взаимодействия, происходящие вблизи поверхности, где форма пучка еще хорошо определена и мала его расходимость. Отклонение первичных электронов от направления падения за счет рассеяния чрезвычайно быстро увеличивает расходимость пучка, так что эффект каналирования в этом случае быстро затухает. Контраст за счет каналирования может быть получен в сигналах вторичных и отраженных электронов как в отдельности, так и при их смешении. Так как данный контраст связан с числом вылетающих частиц, требование выполнения условия баланса токов приводит к соответственному изменению поглощенного тока.

Эффект каналирования осуществляется при малом увеличении (порядка $\times 20$), когда сканирование приводит к угловому отклонению пучка приблизительно на $\pm 8^\circ$, и для плоскостей, составляющих с оптической осью угол менее 8° . Свой вклад в него могут давать только те плоскости, которые почти параллельны падающему пучку. В результате получается обычное топографическое изображение поверхности кристалла с наложенными эффектами за счет каналирования электронов, которые являются результатом изменения взаимной ориентации пучка и кристалла (рис. 5.43).

Похожие картины получаются при исследовании явления дифракции отраженных электронов (ДОЭ) — наноструктурной кристаллографической методики исследования кристаллографических ориентаций различных материалов, которая может применяться для изучения текстуры или преимущественных ориентаций моно- или поликристаллического материала. ДОЭ может использоваться для индексирования и определения кристаллических систем, для картирования кристаллических ориентаций, исследования дефектов, определения и разделения фаз, исследования межзеренных границ и морфологии, картирования микродеформаций и т. д. Традиционно такой тип исследований проводился с помощью рентгеноструктурного анализа, нейтронной дифракции и дифракции электронов в ПЭМ.

Дифракция отраженных электронов исследуется в растровом электронном микроскопе с ДОЭ-приставкой, которая состоит из люминесцентного экрана, расположенного в камере с образцом РЭМ. Вертикальный пучок электронов падает на наклоненный образец (70° — наиболее оптимальный угол наклона к горизонтали). Уменьшение угла наклона понижает интенсивность получаемой дифракционной картины, состоящей из ярких полос на темном фоне (эмиссионный режим) и тонких линий (рис. 5.44). Эта картина носит название «картины линий Кикучи». В образовании картины дают вклад многие кристаллические плоскости, так как в реальном кристалле атомы расположены периодически в трех измерениях. Определение ориентации становится проблемой распознавания изображений. Индексирование неизвестной картины может быть проверено сравнением углов между полосами, угловой ширины полос, свойств симметрии у неизвестной картины и той области карты, которая соответствует той же ориентации.

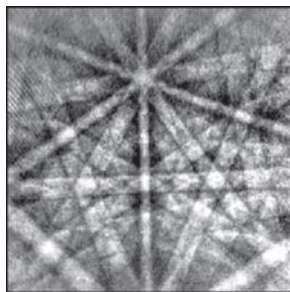


Рис. 5.44. Картина электронной дифракции

Магнитный контраст реализует уникальную возможность растровой электронной микроскопии наблюдать скрытую от нас магнитную структуру нанообъектов, границы магнитных нанодоменов и изучать различные магнитные явления. Магнитный контраст возникает за счет того, что магнитное поле, присущее некоторым материалам, может воздействовать на сам процесс взаимодействия первичного электронного пучка с этими материалами или на результат этого взаимодействия. В РЭМ эти магнитные эффекты могут быть использованы для создания контраста изображения областей с различным направлением намагниченности (магнитных доменов).

В настоящее время известны два механизма формирования изображения: магнитный контраст I рода возникает вследствие взаимодействия эмитированных образцом низкоэнергетических вторичных электронов с внешними магнитными полями рассеяния над поверхностью образца; магнитный контраст II рода является результатом взаимодействия высокоэнергетических электронов зонда с внутренним полем образца.

Магнитный контраст I рода связан с распространением магнитных полей доменов на приповерхностную область над образцом. Если домены ориентированы таким образом, как это показано на рис. 5.45, то при отсутствии магнитных полей этих доменов диаграмма направленности обратно-отраженных электронов одинакова для обоих доменов (показано эллипсами). При наличии магнитных полей на эмитированные с поверхности электроны (а их число одинаково для обоих доменов) будет воздействовать сила Лоренца, отклоняющая их траектории и изменяющая диаграмму направленности так, как показано стрелками.

Правильно ориентируя образец относительно детектора, можно добиться разницы в числе электронов, попадающих на коллектор с разных доменов. Магнитный контраст I рода является, таким образом, разновидностью траек-

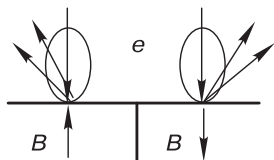


Рис. 5.45. Механизм формирования контраста I рода

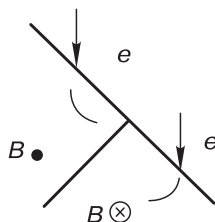


Рис. 5.46. Механизм формирования контраста II рода

торного контраста, при котором воздействие на электроны осуществляется вне образца, в отличие от контраста, обусловленного различным числом электронов, вылетающих из различных областей объекта электронов. Изучение изображения, полученного с помощью магнитного контраста I рода, показывает, что резкое изменение намагниченности, которое имеет место на доменной границе (ее ширина обычно менее 100 нм), не создает резких изменений контраста — изображение границы практически размыто на расстоянии в несколько мкм. Это связано с тем, что над поверхностью образца утрачивается резко очерченная форма поля рассеяния и предельное разрешение при работе с магнитным контрастом I рода не является функцией размера электронного зонда. Свойства магнитного контраста I рода могут быть сформулированы следующим образом:

- контраст возникает лишь в режиме вторичной электронной эмиссии и не возникает в режиме работы с высокоэнергетическими отраженными электронами или в режиме поглощенного тока;
- контраст представляет собой чисто траекторный контраст, возникающий из-за отклонения вторичных электронов внешними магнитными полями рассеяния над образцом;
- величина контраста может достигать значения 20% и зависит от геометрии сбора вторичных электронов;
- контраст зависит от поворота образца (направления намагниченности) относительно детектора электронов;
- вектор намагниченности должен иметь составляющую, перпендикулярную поверхности образца и поля рассеяния;
- контраст не зависит от энергии первичных электронов.

Магнитный контраст II рода возникает при взаимодействии первичных электронов с внутренними магнитными полями образца, при этом необходимыми условиями являются наклон образца по отношению к электронному пучку и расположение вектора намагниченности параллельно оси наклона (рис. 5.46). По мере того как первичные электроны взаимодействуют с атомами твердого тела, претерпевая упругое рассеяние и теряя энергию, они отклоняются за счет действия силы Лоренца, возникающей вследствие наличия в образце внутреннего магнитного поля. Контрастное изображение магнитных доменов в пермаллоевой пленке показано на рис. 5.47. В этом частном случае

магнитное отклонение в доменах с противоположной намагниченностью приводит к тому, что коэффициент отражения будет либо больше, либо меньше по сравнению со случаем отсутствия магнитного поля. Контраст возникает из-за различия коэффициентов отражения или числа электронов, выходящих из доменов с противоположной намагниченностью, что вызывает изменение в поглощенном токе, поэтому контраст можно наблюдать и в этом режиме. При нормальном падении пучка циклотронное действие магнитного поля не вызывает различий в эмиссионных свойствах. Контраст достигает максимального значения при углах наклона порядка 55° .

Поскольку действующая на электроны сила Лоренца пропорциональна скорости электрона, контраст сильно зависит от энергии электронов и величины магнитной индукции. Доменная граница определяется более четко, чем при контрасте I рода. Свойства магнитного контраста II рода можно сформулировать следующим образом:

- магнитный контраст возникает за счет воздействия внутреннего магнитного поля образца на первичные электроны и обусловлен числом вылетающих электронов;
- контраст можно получить, используя сигнал отраженных и поглощенных электронов, во вторичных электронах контраст не наступает;
- вектор намагниченности должен лежать в плоскости образца или иметь значительную составляющую в этой плоскости;
- контраст сильно зависит от угла наклона и максимален при угле наклона 55° по отношению к падающему пучку;
- контраст зависит от поворота намагниченности по отношению к пучку и достигает максимума, когда вектор намагниченности параллелен оси наклона;
- контраст прямо пропорционально зависит от энергии электронов;
- предел разрешения определяется размерами зонда или области взаимодействия до значений, соответствующих толщине доменной границы, т. е. менее 100 нм.

Таким образом, использование магнитного контраста в РЭМ позволяет наблюдать границы магнитных нанодоменов и фиксировать структуру магнитных полей.

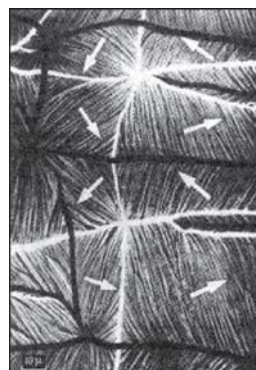


Рис. 5.47. Доменная структура пермаллоевой пленки

5.7. Электронная оже-спектроскопия

Одним из наиболее высокоточных качественных методов анализа состава вещества является электронная оже-спектроскопия (ЭОС), получившая свое название по имени открывшего ее в 1925 г. французского ученого Пьера Оже (Pierre Auger). При облучении поверхности твердого тела быстрыми электро-

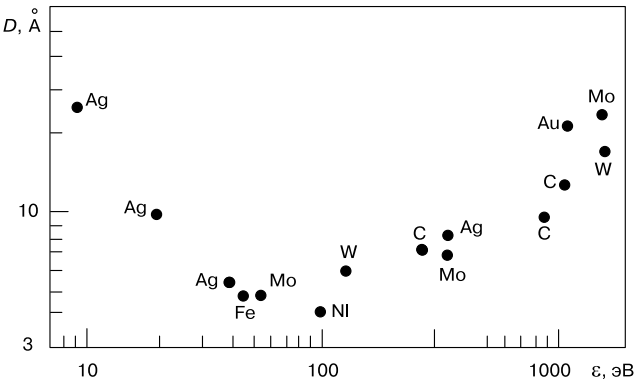
нами в результате их взаимодействия с электронными оболочками нейтральных атомов происходит ионизация и возбуждение атомов. Первичные электроны с достаточно высокой энергией могут вызвать эмиссию электронов не с внешней, валентной оболочки атома, а с нижележащих, глубоких оболочек. Атом при этом приходит в крайне неустойчивое (метастабильное) состояние и стремится релаксировать, т. е. снять возбуждение полностью или частично, поскольку такое состояние энергетически невыгодно.

Оптимальным вариантом является встреча с другим первичным электроном и рекомбинация атома, однако вероятность такой повторной встречи за короткое время весьма незначительна. Поэтому возбужденные метастабильные атомы стремятся высвободить свою энергию при излучательных переходах с испусканием кванта электромагнитного излучения (рентгеновского излучения) или при безызлучательных переходах с испусканием электронов. Если испускание характеристического рентгеновского излучения является основой рентгеновского микроанализа, то безызлучательный переход с испусканием электронов является основой электронной оже-спектроскопии, в которой состав материала определяется по измерению энергетического распределения электронов, испускаемых во время облучения электронным пучком. Это становится возможным потому, что энергия оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая достаточно хорошо известна [295].

В оже-спектроскопии заполнение самой глубокой вакансии осуществляет переходом электрона с верхних оболочек, а образовавшийся избыток энергии компенсируется выбросом электрона с другой оболочки в вакуум. Энергия вылетающего электрона определяется разностью энергий связи, сопровождающей снятие возбуждения атома при перераспределении его электронных оболочек и испускании оже-электронов с характеристическими энергиями. Вероятность такого выхода уменьшается с глубиной соответствующей линии и определяет объем приповерхностной области образца, из которого они выходят. В настоящее время имеется довольно большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных анализу глубины выхода оже-электронов. В общих чертах можно утверждать, что глубина выхода D зависит от материала образца, энергии соответствующего оже-перехода и не зависит от энергии пучка бомбардирующих электронов. На рис. 5.48 приведены зависимости глубин выхода оже-электронов различных линий для нескольких металлов в зависимости от энергии падающих электронов. Глубина выхода зависит от средней величины свободного пробега электронов в объеме данного материала до неупругого соударения и может характеризоваться ею в первом приближении [296]. Максимальная глубина выхода (50 Å для легких элементов и 10 Å для тяжелых) пропорциональна интенсивности первичного пучка и не зависит от энергии электронов первичного пучка.

Метод ЭОС позволяет получать информацию только о составе приповерхностных слоев образца. Причиной этого является небольшая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для оже-электронов (50–2000 эВ) вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колеба-

Рис. 5.48. Глубина выхода оже-электронов [296]



ний, внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических оже-пиков и становятся частью фона вторичных электронов, на который накладываются оже-пики. На рис. 5.49 показана зависимость глубины выхода оже-электронов от их энергии. Глубина выхода слабо зависит и от вида матрицы, так как основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией порядкового номера вещества. Эмиссия за пределы твердого тела оказывается заметной только для оже-электронов, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев (5–7 монослоев), поэтому метод оже-спектроскопии чувствителен к составу атомов только на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца, что является основным преимуществом ЭОС по сравнению с другими методами. Если зародившийся в твердом теле оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома или передаст энергию кристаллической решетке), то он соответственно потеряет часть энергии и не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами [290].

Таким образом, оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Во всех материалах длина свободного пробега (следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2–3 нм, т. е. величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом львиная

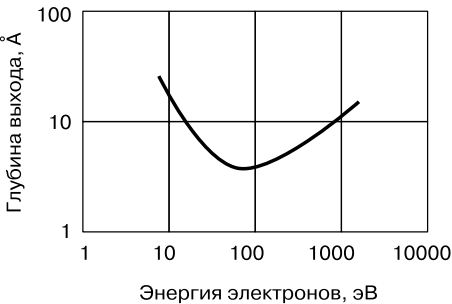


Рис. 5.49. Зависимость глубины выхода оже-электронов от их энергии [290]

доля информации поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает ЭОС уникальным методом исследования наноповерхности.

С другой стороны это же создает и чисто технические трудности. В области энергий оже-электронов существует большое число неупругорассеянных первичных электронов, образующих сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток оже-электронов, поэтому возникает обычная трудно разрешимая задача выделения полезного сигнала на фоне сильной зашумленности. Эта задача впервые была решена в 1962 г. Л. А. Харрисом [297, 298], после чего начался период бурного развития оже-электронной спектроскопии. Основными преимуществами метода являются: высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностных слоев материалов толщиной 5–20 Å, быстрота получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева.

Оже-спектр дает достаточно надежную количественную информацию о составе поверхностного слоя, а также сведения о химических связях. Часто измерения методом ЭОС проводят с применением сфокусированных электронных пучков, которые можно отклонять и разворачивать в растр, что позволяет проводить двухмерный анализ поверхностей.

Энергии оже-электронов для всех элементов лежат в широком интервале. Для атомов легких элементов, где метод ЭОС наиболее эффективен, оже-спектры относительно просты и лежат в области низких энергий. С переходом к более тяжелым элементам простейшая группа линий, соответствующая оже-переходам *KLL*, смещается к высоким значениям энергии, появляются добавочные серии и группы линий, соответствующие переходам *KLM*-, *KMM*-, *LMM*- и т. д. Сложность расшифровки этих многолинейчатых спектров усложняется присутствием дополнительных линий, обусловленных процессами неупругого рассеяния. Основные положения, необходимые для правильной расшифровки экспериментального оже-спектра, таковы [296]:

- энергия оже-электронов не зависит от энергии падающего электронного пучка;
- энергия падающего пучка определяет самую глубокую серию оже-линий;
- оже-спектры элементов одного периода сходны;
- относительная интенсивность оже-линий в основном определяется вероятностью ионизации соответствующего уровня, плотностью электронного заселения данного уровня и глубиной выхода оже-электронов;
- экспериментальные и расчетные значения энергии линии оже-электронов должны различаться не более чем на 10 эВ;
- химическая связь атома влияет на электронные оболочки, участвующие в оже-процессе.

Оже-электронная спектроскопия дает информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные

о распределении элементов на ней в разных точках. В оже-спектрометрах первого поколения диаметр электронного пучка составлял десятки (в лучшем случае сотые) доли миллиметра, поэтому и пространственное разрешение было того же порядка. В настоящее время выпускаются сканирующие оже-спектрометры, объединенные с растровым (сканирующим) электронным микроскопом (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколько нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности. Пример такого РЭМ-спектрометра приведен на рис. 5.50. В каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок.

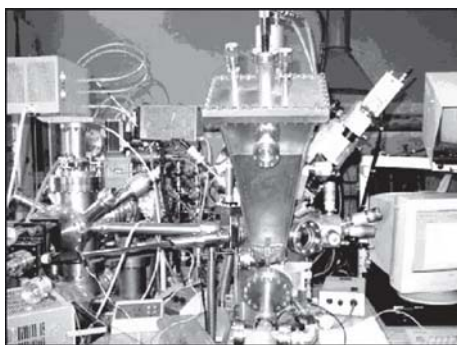


Рис. 5.50. Оже-микроскоп SAM-660 фирмы Bruker (Германия)

На рис. 5.51 показаны безызлучательные оже-процессы снятия возбуждения, в которых атом остается в конечном состоянии с двумя вакансиями (дырками). При этом запись сложившейся ситуации осуществляется следующим образом: L_1 — уровень первичной вакансии; L_2 — электронная оболочка, с которой происходит переброс электрона на вакансионный уровень; L_3 — электронная оболочка, с которой происходит выброс электрона в вакуум,

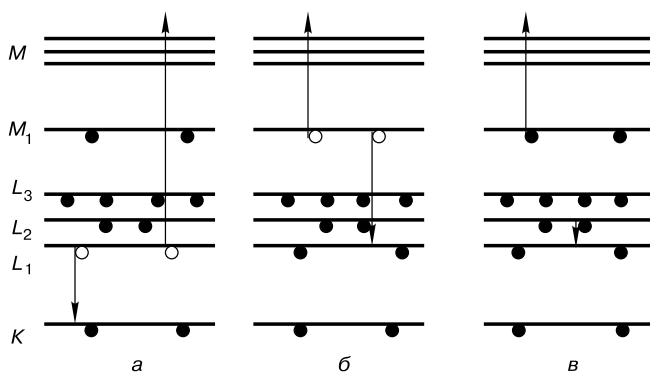


Рис. 5.51. Схема типичных оже-переходов: *a* — первичная вакансия, приведшая атом в метастабильное состояние, образовалась на уровне K , а заполнение вакансии и выброс электрона произошли с уровня L_1 (запись $KL_1 L_1$); *б* — вакансия была на уровне L_1 , заполнение ее и выброс электрона произошли с уровня M_1 (запись $L_1 M_1 M_1$); *в* — одна из вакансий конечного состояния лежит в той же самой оболочке, что и первичная вакансия

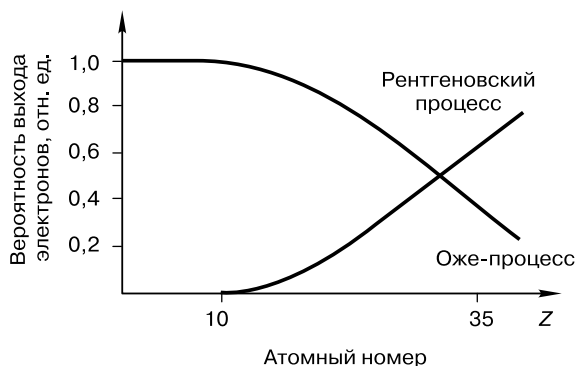


Рис. 5.52. Соотношение вероятностей релаксации после образования дырки на K -оболочке [290]

т. е. система обозначений оже-переходов связана с оболочками, участвующими в процессе, и конечным состоянием атома.

Если одна из вакансий конечного состояния лежит в той же самой оболочке, что и первичная вакансия (хотя и не в той подоболочке), безызлучательный переход называется переходом Костера–Кронинга (рис. 5.51, в, запись $L_1L_2M_1$). Скорости переходов Костера–Кронинга намного выше скорости нормальных оже-переходов и влияют на относительные интенсивности оже-линий.

Даже при простом переходе KLL существует большое разнообразие конечных состояний, различающихся энергиями и, соответственно, оже-линиями. При ионизации K -оболочки вероятность релаксации в результате оже-перехода и оже-эмиссии в значительной степени превышает вероятность рентгеновской флуоресценции для относительно неглубоких уровней, т. е. для уровней с энергией ниже 2 кэВ. Зависимость относительной вероятности релаксации W тем или иным путем в зависимости от порядкового номера атома мишени Z показана на рис. 5.52.

Минимальная концентрация примесей, которую можно обнаружить с помощью ЭОС составляет около одной тысячной монослоя. Это соответствует степени легирования поверхностного слоя до значений $\sim 10^{19}$ атомов на один кубический сантиметр. Предел обнаружения зависит от элемента, детектируемого оже-перехода, матрицы мишени, энергии и тока первичного электронного пучка, времени регистрации и пропускания и разрешения спектрометра.

Сочетание послойного ионного травления с оже-спектрометрией позволяет получать информацию о свойствах объекта по глубине, но является уже разрушающим методом анализа и контроля, обладающего, однако, следующими преимуществами:

- информационная глубина каждого шага имеет величину ~ 1 нм;
- анализ не зависит от интенсивности распыления, поэтому его можно производить очень медленно и тщательно;
- влияние матрицы на уровень элементной чувствительности незначительно;
- анализируемая область мала по сравнению с областью распыления, в связи с чем минимизируется влияние краевых эффектов на процесс измерения.

Оже-анализ производится либо после окончания процесса распыления, либо может производиться во время распыления и совместно с ним, что, безусловно, является огромным преимуществом, особенно для нанотехнологических исследований.

Для обнаружения оже-электронов необходимо выделять электроны в очень узком интервале энергий, для чего используют специальные энергоанализаторы. Основными элементами простейшего анализатора служат два металлических коаксиальных цилиндра. Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на внешний подается отрицательный (относительно земли) потенциал, изменяемый в достаточно широких пределах. Таким образом, между цилиндрами формируется анализирующее поле. Вторичные электроны через специальные входные окна во внутреннем цилиндре попадают в это поле и при своем движении отклоняются к оси цилиндра. При заданном значении потенциала U на внешнем цилиндре только электроны с энергией E проходят в выходные окна во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор. При другом значении потенциала U на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии. Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов. Это сильно упрощенное описание принципа работы анализатора. На самом деле движение электронов происходит по достаточно сложным траекториям, а регистрируются электроны не с фиксированной энергией (даже при постоянном потенциале), а в некотором интервале энергий, который определяется конструкцией анализатора, качеством его изготовления и другими факторами. Этот интервал определяет энергетическое разрешение анализатора, т. е. минимальное расстояние между двумя близлежащими пиками в спектре, которые еще могут быть различимы. Система эта очень чувствительна к помехам. На точность измерений энергий влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Это связано с тем, что легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях, поэтому при измерениях используют специальные магнитные экраны.

5.8. Рентгеновский микроанализ

Одним из самых оперативных и прецизионных методов определения элементного состава мишени и ее локальных областей является рентгеновский микроанализ, основанный на использовании эффекта генерации характеристического рентгеновского излучения при взаимодействии электронного луча с твердым телом. Успехи электронно-лучевого приборостроения, связанные с разработкой электронных микроскопов, позволяют сжимать электронные пучки до 10 \AA , что позволяет весьма успешно использовать метод рентгеновского микроанализа для исследования состава наночастиц и нанопленок.

Электронная бомбардировка твердого тела позволяет получать как непрерывный рентгеновский спектр (так называемое тормозное излучение), так и характеристические линии, принадлежащие конкретным атомам материала мишени, как это показано на рис. 5.53. Образец при анализе не разрушается, а точность количественного анализа может достигать 2% общего содержания исследуемого элемента.

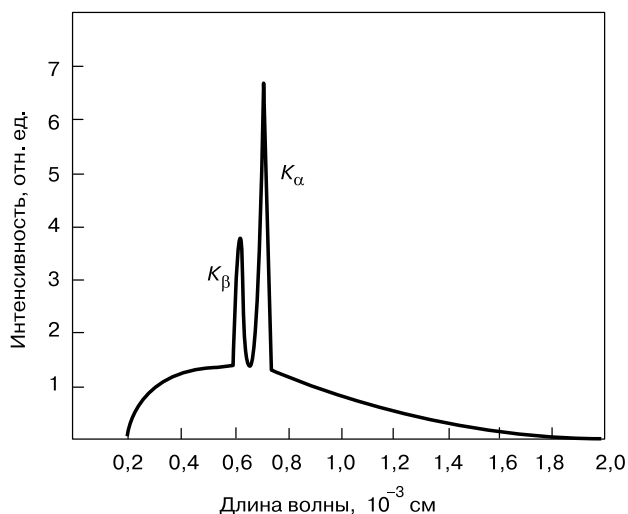


Рис. 5.53. Спектр рентгеновского излучения

Имеются два вида взаимодействия электронного пучка с твердым телом, которые вызывают генерацию рентгеновского излучения — рассеяние на ядрах, приводящее к излучению непрерывного рентгеновского спектра, и ионизация внутренних электронных оболочек, сопровождающаяся последующим возбуждением характеристического рентгеновского излучения. Энергия рентгеновских квантов, образующихся за счет неупругого рассеяния падающих электронов на ядрах атомов, может принимать различные значения — вплоть до энергии падающего электрона. Большинство электронов теряет свою энергию в результате каскада последовательных столкновений, причем в результате каждого столкновения теряется различная энергия. Взаимосвязь между длиной волны λ и энергией рентгеновских квантов определяется формулой:

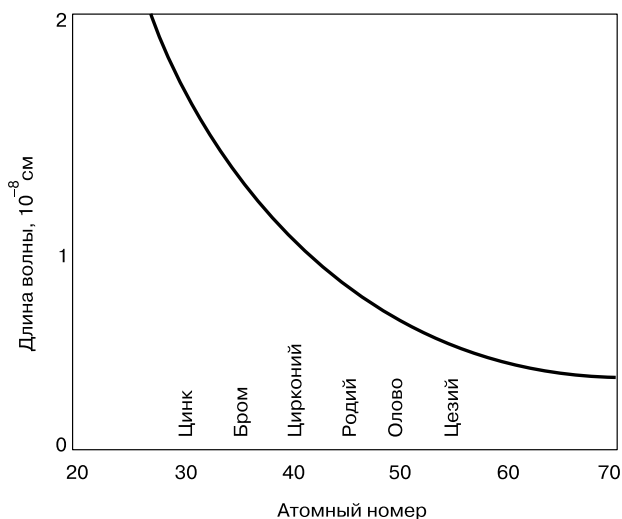
$$\lambda = 12,398/E, \quad (5.4)$$

где E — энергия рентгеновских квантов в кэВ; λ — в \AA . Поскольку длина волны рентгеновских лучей обратно пропорциональна энергии, рентгеновские лучи с максимальной энергией имеют минимальную длину волны, которая называется коротковолновым пределом.

Интенсивность непрерывного спектра зависит как от порядкового номера, так и от ускоряющего напряжения. При повышении ускоряющего напряжения непрерывный спектр смещается в сторону более коротких длин волн, а его интенсивность повышается за счет того, что статистически электроны пучка могут претерпевать более сильное торможение. Интенсивность непрерывного излучения увеличивается также с ростом порядкового номера вещества мишени, так как у тяжелых элементов происходит более сильное рассеяние электронов ядрами и потери энергии в результате взаимодействий между электронами менее значительны.

В 1913 г. Мозли обнаружил, что частота испускаемого характеристического излучения является функцией порядкового номера излучающего элемента

Рис. 5.54. Длина волны характеристического рентгеновского излучения как функция порядкового номера элемента



(рис. 5.54), что легло в основу методики рентгеновского спектроскопического анализа, с помощью которого имеющиеся в образце химические элементы могут быть определены посредством изучения спектра возбужденного рентгеновского излучения. Первый серийный рентгеновский микроанализатор (РМА) был создан Кастеном на фирме SAMECA во Франции в 1956 г., и с тех пор эта фирма удерживает лидирующее положение в этой области. Принцип растровой развертки впервые применили Данкамб и Косслет в Кавендишской лаборатории (Кембридж) в 1956 г. и с тех пор РЭМ и РМА мирно сосуществуют в одном приборе.

Для многих практических случаев необходимо произвести только идентификацию микрокомпонентов, и анализ сводится лишь к идентификации инородного включения. Более сложной задачей является установление распределения идентифицированных компонентов по поверхности образца, особенно если это наночастица или нанокластер. Самой сложной задачей является количественный рентгеновский микроанализ для решения конкретных задач, например при исследовании диффузии или ионного легирования нанобластей и построения фазовой диаграммы. Для достижения наибольшей точности в этом случае необходимы соответствующие эталоны и методы подготовки образцов.

Большинство электронных микроскопов и рентгеновских микроанализаторов укомплектовано рентгеновскими спектрометрами с дисперсией по энергиям и по длинам волн. Спектрометры первого типа идентифицируют элементы с порядковым номером $Z \geq 11$ за несколько минут. Спектрометры второго типа позволяют идентифицировать элементы как с $Z < 11$, так и с $Z \geq 11$.

Детектор с дисперсией по энергии улавливает весь спектр рентгеновского излучения, а для разделения спектра по энергии используется многоканальный анализатор, прокалиброванный таким образом, что каждый канал соответствует некоторой определенной величине энергии, например 20 эВ на

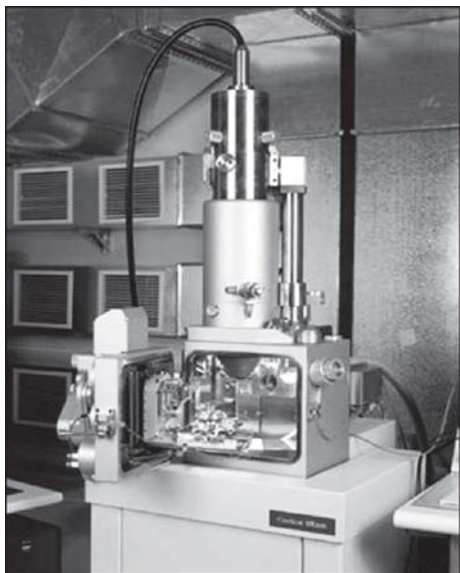


Рис. 5.55. РЭМ CamScan MX2500S с рентгеновским микроанализатором.
Источник: <http://www.vsegei.ru>

канал. Характеристическая энергия (длина волны) пика рентгеновского излучения и порядковый номер элемента связаны законом Мозли:

$$\lambda = K/(Z - \sigma)^2, \quad (5.5)$$

где K и σ являются константами, индивидуальными для разных серий.

Определяя номера каналов (энергию) пиков в спектре, можно установить порядковые номера элементов, имеющих в бомбардируемой электронами области. Элементы с порядковым номером менее 10 обычно не идентифицируются и не анализируются спектрометром с дисперсией по энергиям вследствие сильного поглощения низкоэнергетического рентгеновского излучения в окне детектора. Кроме того, разброс значений характеристических энергий легких элементов обычно всего лишь около 100–150 эВ и большинство энергетических

детекторов не могут четко различить пики смежных элементов в интервале $4 \leq Z \leq 11$. В растровых электронных микроскопах можно получать изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади.

Усиленный сигнал от детекторной системы используется для модуляции яркости электронно-лучевых трубок, которая сканируется синхронно с электронным пучком. Изображение на экране получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности анализируемого образца. Фотография современного растрового электронного микроскопа приведена на рис. 5.55.

Разработка и производство специальных кристаллических детекторов позволили измерять длинноволновое рентгеновское излучение, генерируемое легкими элементами. Методы спектроскопии мягкого рентгеновского излучения применяются в рентгеновском микроанализе для установления характера химической связи элементов в образце, что исключительно важно для понимания процессов образования наночастиц и наноструктур. Эффект химической связи может наблюдаться как изменения в длине волны, форме или относительной интенсивности в спектрах поглощения и испускания.

Качественный и количественный характер получаемых с помощью РМА данных существенно улучшился после сопряжения РМА с малыми ЭВМ. Разработано очень много программ и методик расчета с целью перевода отношений интенсивностей рентгеновского излучения в химический состав, причем важную роль играл тот факт, что некоторые параметры коррекции сами являются функциями концентрации и расчет получался методом последова-

тельных приближений. Образец карты распределения примеси по поверхности образца, полученный с помощью рентгеновского микроанализа на РЭМ CamScan, приведен на рис. 5.56.

Рентгеноспектральные измерения производятся либо с помощью кристаллдифракционного спектрометра (спектрометра с дисперсией по длинам волн), либо с помощью полупроводниковых детекторов. При применении кристаллдифракционного спектрометра часть рентгеновского излучения, генерируемого образцом, выходит из электронно-оптической камеры, падает на поверхность кристалла анализатора и дифрагирует в соответствии с законом Брэгга:

$$n \lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.6)$$

где n — целое число (1, 2, 3, ...); λ — длина волны рентгеновского излучения; d — межплоскостное расстояние в кристалле; θ — угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла.

Сигнал с детектора усиливается, преобразуется в одноканальном анализаторе в импульс со стандартными характеристиками и затем подается на счетчик импульсов или регистрируется на самописце. Качественный анализ обычно заключается в непрерывной записи на диаграммной ленте или в памяти компьютера интенсивности рентгеновского излучения как функции угла поворота кристалла анализатора с последующим переводом положения пиков в длины волн в соответствии с законами Брэгга и Мозли. Шкала кристаллдифракционного спектрометра проградуирована либо непосредственно в длинах волн, либо в величинах, им пропорциональных. Идентификация элементов производится с помощью стандартных таблиц или соответствующих банков данных.

В полупроводниковых детекторах рентгеновское излучение от образца проходит через тонкое бериллиевое окно в откачанную камеру, в которой расположен охлаждаемый кремниевый $p-i-n$ -детектор.

Поглощение рентгеновского излучения в области собственной проводимости приводит к образованию пар электрон–дырка, которые под действием приложенного напряжения смещения формируют зарядный импульс. Импульс преобразуется в удобную форму и подается в многоканальный анализатор, где происходит разделение импульсов по энергии и их регистрация на самописце.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и при непосредственном столкновении с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны

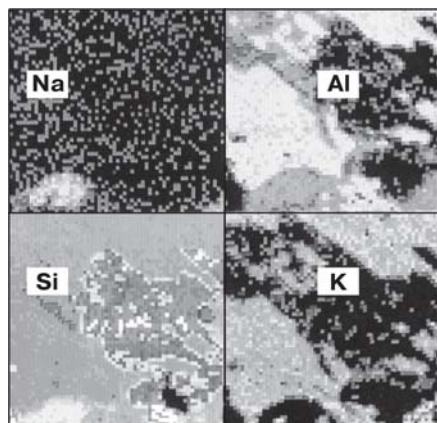


Рис. 5.56. Карта распределения примеси по поверхности образца

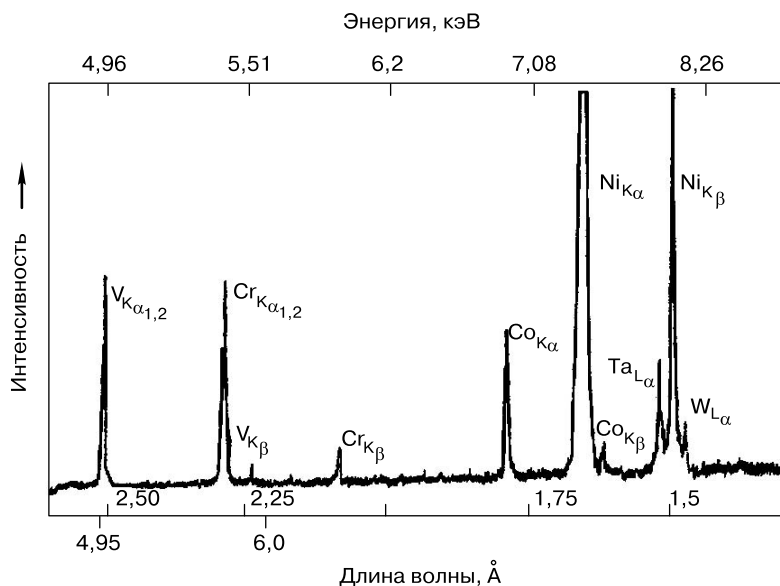


Рис. 5.57. Фрагмент линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения

могут выбивать электроны с внутренних K -, L - или M -оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, появляется характеристическое рентгеновское излучение. Оно обладает линейчатым спектром, аналогичным линейчатым спектрам газов. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение и дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 5.57. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (K -, L -, M -серии). Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального K -состояния образуют наиболее жесткую (коротковолновую) K -серии. Аналогично образуются и другие серии.

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они готовятся как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с применением алмазных паст. При подго-

товке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, которые содержат элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя применять традиционные абразивы — оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если они входят в состав материала. Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их «намазывание» на поверхность образца.

Следует по возможности избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и создать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того чтобы отыскать требуемое место образца в рентгено-спектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова отполировать до такой степени, чтобы рельеф травления исчез, а маркировка усталась. Если при заливке шлифов используют пластмассу, то ее следует удалить с поверхности изучаемого образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру. При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото (иногда серебро). Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и доступен по цене. Толщина пленок не должна превышать 10 нм.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства или ультразвук. Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с $Z < 4$. Такие трудности возникают и с выявлением элементов, при наложении линий К-серии одного элемента на линии L- или M-серии другого элемента. Например, на линию Ка титана практически накладывается линия L_a бария. В этом случае прибор регистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведет к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т. е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1–0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм. Можно, разумеется, применять и более тонкие электронные зонды, до 50 Å в диаметре, но тогда времена анализа становятся слишком большими вследствие малости токов в таких электронных пучках.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона,

т. е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в значительной мере, от химического состава матрицы и размеров исследуемой наночастицы. Наилучший вариант анализа — определение содержания элемента с большим порядковым номером Z в матрице с малым значением Z . В целом можно считать, что для элементов с $Z > 10$ достигается предел обнаружения на уровне 0,01% (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением Z он составляет только 0,1% (по массе). Точность количественного анализа определяется и инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок.

Самостоятельным разделом рентгеноспектального анализа является исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и эмиссии атомов в химических соединениях, сплавах и нанокристаллических структурах. Изучение этого явления позволяет экспериментально исследовать характер межатомного взаимодействия и анализировать энергетическую структуру электронного спектра в изучаемых образцах, определять эффективные заряды на различных атомах и молекулах и решать другие проблемы физики и химии наноразмерного состояния.

5.9. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ является старейшим, но не потерявшим своего значения при переходе к изучению наносостояния, методом исследования строения твердых тел, использующим явление дифракции рентгеновских лучей. Он позволяет изучать структуру вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с размерами атома и постоянной решетки кристаллического тела, при облучении кристалла рентгеновским излучением будет наблюдаться дифракционная картина, которая зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 0,1$ нм, т. е. порядка размеров атома.

Методом рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д. Он является основным методом определения структуры кристаллов и нанокристаллического состояния, поскольку наиболее информативен. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют для рентгеновских лучей дифракционную решетку, созданную самой природой. На основе многочисленных уже расшифрованных атомных структур может быть решена и обратная задача: по рентгенограмме поликристаллического вещества, например легированной стали, сплава, руды, лунного грунта, может быть установлен кристаллический состав этого вещества, т. е. выполнен фазовый анализ.

В ходе рентгеноструктурного анализа образец просвечивают рентгеновскими лучами и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследования анали-

зируют дифракционную картину и расчетным путем устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических и нанокристаллических веществ состоит из двух этапов. Первый — определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в ней и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

Второй этап — расчет электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Существуют различные экспериментальные методы получения и регистрации дифракционной картины. В любом случае имеется источник рентгеновского излучения, система для выделения узкого пучка рентгеновских лучей, устройство для закрепления и ориентирования образца в пучке и приемник рассеянного образца излучения. Приемником служит фотопленка либо ионизационные или сцинтилляционные счетчики рентгеновских квантов или какое-либо другое устройство фиксации информации. При регистрации дифракционной картины один из двух параметров условия Вульфа–Брэгга (длина волны λ или угол падения θ) должен быть переменным. Основными методами рентгеновской съемки кристаллов являются: метод Лауэ, метод порошка (метод дебаеграмм), метод вращения и его разновидности — метод качания и различные методы рентгенгонометра. Метод регистрации с помощью счетчиков (дифрактометрический) обеспечивает наиболее высокую точность определения интенсивности регистрируемого излучения.

Съемка кристаллов по методу Лауэ представлена на рис. 5.58, *а*. Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга. Они образуют дифракционные пятна на лауэграмме (рис. 5.58, *б*), которые располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.

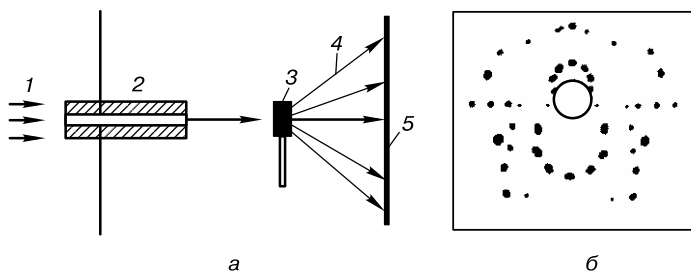


Рис. 5.58. Метод съемки по Лауэ: *а* — схема (1 — пучок немонахроматических рентгеновских лучей, падающих на монокристаллический образец; 2 — коллиматор; 3 — образец; 4 — дифрагированные лучи; 5 — плоская фотопленка); *б* — типичная лауэграмма

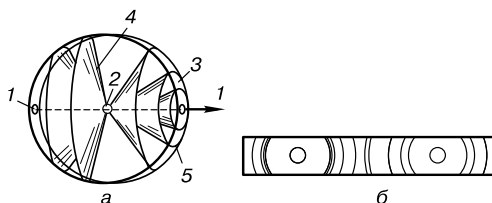


Рис. 5.59. Метод порошка: *a* — схема рентгеновской съемки (*1* — первичный пучок; *2* — порошковый или поликристаллический образец; *3* — фотопленка, свернутая по окружности; *4* — дифракционные конусы; *5* — «дуги» на фотопленке, возникающие при пересечении ее поверхности с дифракционными конусами); *б* — дифракционные пятна на лауэграмме

Важное свойство лауэграммы состоит в том, что при соответствующей ориентировке кристалла симметрия расположения этих кривых отражает симметрию кристалла. По характеру пятен на лауэграммах можно выявить внутренние напряжения и некоторые другие дефекты кристаллической структуры. Индицирование же отдельных пятен лауэграммы весьма затруднительно. Поэтому метод Лауэ применяют исключительно для нахождения нужной ориентировки кристалла и определения его элементов симметрии. Этим методом также проверяют качество монокристаллов при выборе образца для более полного структурного исследования.

В методе порошка, так же как и во всех остальных описываемых ниже методах рентгеновской съемки, используется монохроматическое излучение (рис. 5.59, *a*). Переменным параметром является угол падения θ , так как в поликристаллическом порошковом образце всегда присутствуют кристаллики любой ориентации по отношению к направлению первичного пучка. Лучи от всех кристалликов, у которых плоскости с заданным межплоскостным расстоянием d_{hkl} находятся в «отражающем положении» (удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга), образуют вокруг первичного луча конус с углом раstra 40° . Каждому значению d_{hkl} соответствует свой дифракционный конус. Пересечение каждого конуса дифрагированных рентгеновских лучей с полоской фотопленки, свернутой в виде цилиндра, ось которого проходит через образец, приводит к появлению на ней следов, имеющих вид дуг, расположенных симметрично относительно первичного пучка (рис. 5.59, *б*). Зная расстояния между симметричными дугами, можно вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния d в кристалле.

Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, однако единственная предоставляемая им информация — выбор межплоскостных расстояний — позволяет расшифровывать только самые простые структуры.

В методе вращения съемка производится на цилиндрическую фотопленку, переменным параметром является угол θ . В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образуемого планкой цилиндра. Дифракционные лучи идут по образующим конусов, которые

при пересечении с пленкой дают линии, состоящие из пятен (так называемые слоевые линии).

Метод вращения дает экспериментатору больше информации, чем метод порошка. По расстояниям между слоевыми линиями можно рассчитать период решетки в направлении оси вращения кристалла. В этом методе упрощается индиферирование пятен рентгенограммы. Однако и метод вращения не дает полной информации, так, например, никогда неизвестно, при каком угле поворота кристалла вокруг оси вращения образовалось то или иное дифракционное пятно.

В методе качания, который является разновидностью метода вращения, образец не совершает полного вращения, а «качается» вокруг одной оси в небольшом угловом интервале. Это облегчает индиферирование пятен, так как позволяет получать как бы рентгенограмму вращения по частям и определять с точностью до величины интервала качания, под каким углом поворота кристалла к первичному пучку возникли те или иные дифракционные пятна.

Наиболее информативны методы рентгенгонометра. Рентгеновский гониометр — это прибор, с помощью которого можно одновременно регистрировать направление дифрагированных на исследуемом образце рентгеновских лучей и положение образца в момент возникновения дифракции. Один из таких методов — метод Вайссенберга (появился в результате развития метода вращения). В отличие от последнего в рентгенгонометре Вайссенберга все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются цилиндрической ширмой, а пятна оставшегося дифракционного конуса «разворачиваются» на всю площадь фотопленки путем ее возвратно-поступательного осевого перемещения синхронно с вращением кристалла. Это позволяет определить, при какой ориентации кристалла возникло каждое пятно вайссенбергограммы.

Существуют и другие методы съемки, в которых применяется одновременное синхронное движение образца и фотопленки. Важнейшими из них являются метод фотографирования обратной решетки и прецессионный метод Бюргера. Во всех этих методах использована фотографическая регистрация дифракционной картины. В рентгеновском дифрактометре можно непосредственно измерять интенсивность дифракционных отражений с помощью пропорциональных, сцинтилляционных и других счетчиков рентгеновских квантов.

Рентгеноструктурный анализ позволяет объективно устанавливать структуру кристаллических и нанокристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т. д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химические задачи, например установление или уточнение химической формулы, типа связи, молекулярной массы при известной плотности или плотности при известной молекулярной массе, симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов, что представляет исключительный интерес для нанотехнологии и нанотехники.

Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения кристаллического состояния полимеров и при исследовании аморфных и жидких тел. Рентгенограммы таких тел содержат несколько размытых дифракционных

колец, интенсивность которых быстро падает с увеличением угла θ . По ширине, форме и интенсивности этих колец можно делать заключения об особенностях ближнего порядка в той или иной конкретной жидкой или аморфной структуре.

Важной областью применения рентгеновских лучей является рентгенография металлов и сплавов, которая превратилась в отдельную отрасль науки. Понятие «рентгенография» включает, наряду с полным или частичным рентгеноструктурным анализом, также и другие способы использования рентгеновских лучей — дефектоскопию (просвечивание), спектральный анализ, микроскопию и др. Основанная на рентгеноструктурном анализе кристаллохимия сплавов — один из ведущих разделов металловедения. Ни одна диаграмма состояния металлических сплавов не может считаться надежно установленной, если данные сплавы не исследованы методами рентгеноструктурного анализа. Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа определены структуры чистых металлов и многих сплавов, оказалось возможным глубоко изучить структурные изменения, протекающие в металлах и сплавах при их пластической и термической обработке.

Методу рентгеноструктурного анализа свойственны и серьезные ограничения. Для проведения полного рентгеноструктурного анализа необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследования при высоких или низких температурах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование очень трудоемко, длительно и сопряжено с большим объемом вычислительной работы. Для установления атомной структуры средней сложности (около 50–100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерять интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоемкую и кропотливую работу выполняют автоматические микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда в течение нескольких недель и даже месяцев (например, при анализе структур белков, когда число отражений возрастает до сотен тысяч). В связи с этим в последние годы для решения задач рентгеноструктурного анализа получили широкое применение быстродействующие ЭВМ, однако определение структуры остается сложной и трудоемкой работой. Использование в дифрактометре сразу нескольких счетчиков, которые могут параллельно регистрировать отражения, удается сократить время эксперимента. Дифрактометрические измерения превосходят фоторегистрацию по чувствительности и точности, позволяя объективно определить структуру молекул и общий характер взаимодействия молекул в кристалле. Исследование методом рентгеноструктурного анализа не всегда дает возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химических связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели. Серьезным ограничением метода является также трудность определения положений легких атомов и особенно атомов водорода. Метод особенно перспективен при исследовании нанопорошков, нанокристаллического состояния и макрообъектов с наноструктурой.

5.10. Сканирующая туннельно-зондовая и атомно-силовая микроскопия

Постоянно возрастающие во второй половине XX в. требования полупроводниковой промышленности и развитие научной мысли требовали улучшения метрологической базы и достижения разрешения на атомарном уровне. В 1966 г. группой Рассела Янга из Национального бюро стандартов США был создан прибор «Топографинер», который предназначался для изучения топографии поверхностей проводящих материалов [299]. Анализируя его конструкцию с позиций сегодняшнего дня, можно сказать, что такой прибор мог бы после некоторой доработки обеспечить возможность исследования рельефа поверхности с атомарным разрешением, но такой задачи группа Янга перед собой не ставила. Однако такую задачу поставили перед собой в 1981 г. Г. Биннинг и Г. Рорер (Цюрихский филиал IBM), которые создали совершенно новый прибор, названный ими сканирующим туннельным микроскопом. С его помощью им удалось получить изображение поверхности с атомарной точностью (на рис. 5.60 приведена реконструкция, поскольку за давностью лет оригинал не сохранился). Идея измерений с помощью туннельного эффекта рельефа и топографии опиралась на достаточно проработанную базу, поскольку к тому времени были известны работы Янга (по полевому излучающему микроскопу) и Томпсона (по процессам туннелирования в вакууме с управляемым острием). Трудности были в основном технического характера, которые казались непреодолимыми, плюс косность мышления западных генералов от науки.



Рис. 5.60. Внешний вид первого сканирующего туннельного микроскопа (реконструкция) [299]

По своей природе электрон обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Его поведение описывается с помощью решения уравнения Шрёдингера — волновой функции, квадрат модуля которой характеризует плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Расчеты показывают, что волновые функции электронов в атоме отличны от нуля и за пределами сферы, соответствующей поперечнику эффективного сечения атома (размеру атома). Поэтому при сближении атомов волновые функции электронов перекрываются раньше, чем начинает существенно сказываться действие межатомных сил отталкивания. Появляется возможность перехода электронов от одного атома к другому. Таким образом, возможен обмен электронами и между двумя телами, сближенными без соприкосновения, т. е. без механического контакта.

Для обеспечения направленного движения электронов (электрического тока) между такими телами необходимо выполнение двух условий: во-первых,

у одного тела должны быть свободные электроны (электроны проводимости), а у другого — незаполненные электронные уровни, куда могли бы перейти электроны; во-вторых, между телами необходимо приложить разность потенциалов, и ее величина несоизмеримо мала в сравнении с той, что требуется для получения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя телами. Электрический ток, возникающий при заданных условиях, объясняется туннельным эффектом и называется туннельным током.

Ученым необходимо было решить множество технических проблем:

- как избежать механических вибраций, приводящих к столкновению острия с поверхностью (создать мягкую подвеску);
- проанализировать, определить, какие силы действуют между образцом и острием;
- как перемещать острие с такой высокой точностью (как применить пьезо-электрик);
- каким образом приводить образец и острие в контакт (разработать специальный держатель);
- как избежать тепловых флуктуации (использование нитевидных кристаллов с большими упругими константами, работа при низких температурах).

Существовала и проблема формы острия и его получение. На поверхности основного острия существуют мини-острия. Сначала использовались они, потом с помощью самого процесса туннелирования — сильное вакуумное электрическое поле при напряжении всего лишь несколько вольт, которое вызвало миграцию ионов (испарение).

В итоге был создан и, главное, запатентован новый прибор, получивший название сканирующего туннельного микроскопа или туннельно-зондового микроскопа. Многие его узлы и детали странным образом совпадали с аналогичными у янговского «Топографинера», но победителей не судят. На этом приборе Рорер и Биннинг получили искомое атомарное разрешение, а заодно и Нобелевскую премию по физике в 1986 г.

Сканирующий туннельный микроскоп состоит из двух электродов, один из них — исследуемый образец, а другой — острая металлическая игла, кончик которой удален от исследуемой поверхности на расстояние не более десятка Å. Чем острее кончик иглы, тем точнее работа прибора. В идеальном случае на конце иглы должен находиться один-единственный атом (рис. 5.61, *а*), но, поскольку такая точность представлялась не достижимой, за такую технологию никто и не брался, полагая все это нереализуемым. Однако для таких расстояний кончик иглы нельзя считать плавно закругленным, поскольку он будет в любом случае иметь свою топографию и некоторые из выступов размерами в несколько атомов обязательно окажутся расположенными ближе к зондируемой поверхности, на что и рассчитывали Биннинг и Рорер. Они полагали, что при создании разности потенциалов между иглой и исследуемой поверхностью через эти локальные микровыступы потечет туннельный ток (рис. 5.61, *б*). Иногда эти микровыступы получают специально путем ионной бомбардировки поверхности иглы-эмиттера. Как показали проведенные впоследствии эксперименты, эти микровыступы можно получить и с помощью

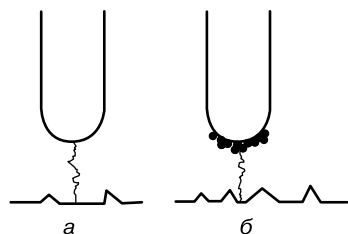


Рис. 5.61. Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа. Пояснение см. в тексте

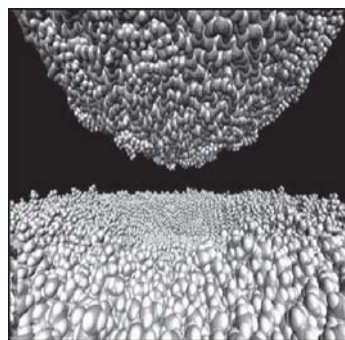


Рис. 5.62. Реконструкция туннельного промежутка сканирующего туннельного микроскопа

специальных режимов работы сканирующего туннельного микроскопа, вызывающих пластическую деформацию материала эмиттера под воздействием образующегося мощного электрического поля $\sim 10^8$ В/см, которое стимулирует миграцию атомов по поверхности иглы и образование микроострий.

Реконструкция промежутка игла–подложка показана на рис. 5.62. Действительно, при приближении иглы-эмиттера к поверхности исследуемого образца при расстоянии в несколько единиц ангстрем электронные облака атомов микровыступов иглы и атомов поверхностного слоя исследуемого образца начинают перекрываться, что создает отличную от нуля вероятность протекания туннельного тока, хотя величина потенциального барьера и не превышена. Протекающий туннельный ток зависит от числа имеющихся в облаке электронов, поэтому он исключительно чувствителен к малейшему изменению расстояния игла–образец, увеличение которого в пределах монослоя снижает число туннелирующих электронов почти на три порядка вследствие падения плотности облака вероятности. Поэтому сканирующий туннельный микроскоп позволяет с исключительной точностью получать еще и распределение электронной плотности на поверхности исследуемого образца. Разрешение такого микроскопа по оценкам некоторых весьма оптимистически настроенных специалистов может достигать $1/100$ размера атома.

Наибольшая трудность при применении сканирующего туннельного микроскопа в качестве инструмента для исследования топографии поверхности заключается в прецизионном перемещении зонда над исследуемой поверхностью, причем желательно в трех измерениях.

Для получения информации можно фиксировать изменения туннельного тока при перемещении зонда строго в плоскости, параллельной исследуемому образцу, либо, поддерживая ток постоянным, фиксировать перемещения иглы в плоскости, перпендикулярной поверхности образца. Первый способ чисто технически намного удобнее. Для перемещения иглы в трех измерениях используются прецизионные пьезоэлементы, позволяющие производить необходимые перемещения с требуемой точностью. Схема такого двигателя пред-

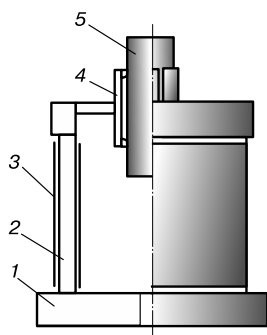


Рис. 5.63. Схема шагового пьезодвигателя: 1 — основание двигателя; 2 — пьезоэлектрическая трубка; 3 — электроды; 4 — разрезная пружина; 5 — держатель объекта

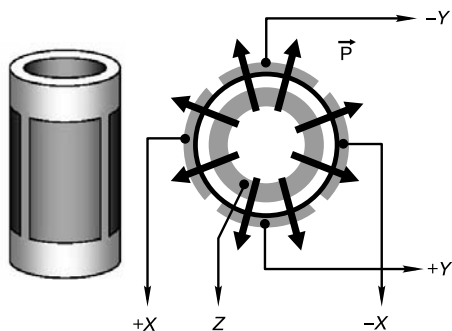


Рис. 5.64. Трубчатый шаговый пьезодвигатель

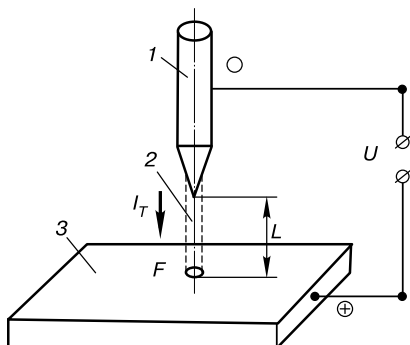
ставлена на рис. 5.63. Сам шаговый пьезодвигатель, применяемый для целей прецизионных перемещений, показан на рис. 5.64.

Во втором случае сканированием иглы в параллельной поверхности плоскости управляют два пьезоэлемента, а третий контролирует расстояние игла–образец. При таком способе колебания иглы повторяют рельеф поверхности, причем изменение профиля поверхности на 1 \AA соответствует примерно 1 см на экране дисплея, т. е. можно достигать увеличения 100 млн раз! Это дает исключительные возможности в экспериментальной физике твердого тела. Становится возможным наблюдать процесс перехода от одной кристаллической решетки к другой во время фазового перехода, сам процесс объединения атомов в кристаллическую решетку и расположение атомов на поверхности. Можно регистрировать процесс изменения размеров атомов при их адсорбции на поверхности. Обычно для проведения измерений с помощью сканирующего туннельного микроскопа между зондом и проводящей подложкой прикладывают низкие напряжения в несколько милливольт, что ограничивает максимальную энергию туннелирующих электронов величиной, не превышающей энергию тепловых колебаний атомов.

Схема практической реализации явления туннелирования в сканирующем туннельном микроскопе показана на рис. 5.65. Электронам проводимости на острие зонда необходимо получить определенную энергию, чтобы перейти в зону проводимости объекта. Величина этой энергии зависит от расстояния L между зондом и поверхностью объекта, разности потенциалов U между ними и величинами работы выхода электронов F_1 и F_2 с поверхности зонда и поверхности исследуемого объекта соответственно. При сближении зонда и поверхности объекта на расстояние около $0,5 \text{ нм}$ (когда волновые функции электронов ближайших друг к другу атомов зонда и объекта перекроются) и разности потенциалов порядка $0,1\text{--}1 \text{ В}$, между зондом и объектом возникает ток, обусловленный туннельным эффектом:

$$I_T \approx e n V D F, \quad (5.7)$$

Рис. 5.65. Схема прохождения туннельного тока. Один из проводников представляет собой иглу-зонд 1, а другой — поверхность 3 исследуемого объекта, 2 — поток туннелирующих электронов, U — разность потенциалов между зондом и объектом, I_T — величина туннельного тока, L — расстояние между зондом и объектом, F — площадь туннельного контакта



где e — заряд электрона; $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — концентрация электронов проводимости; $V \approx 10^6 \text{ м/с}$ — скорость электронов; F — площадь поперечного сечения пучка электронов; D — вероятность прохождения электронов через зазор L в режиме туннельного эффекта, которая может быть оценена формулой:

$$D \approx e^{-2k_0 L}; \quad (5.8)$$

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}, \quad (5.9)$$

где m — масса электрона ($m = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$); Φ — величина эффективного энергетического барьера системы зонд–объект; \hbar — постоянная Планка ($1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$). Для подавляющего большинства пар зонд–объект значение эффективного энергетического барьера $\Phi = 7,2 \cdot 10^{19} \text{ Дж}$ (4,4 эВ) и, соответственно, $k_0 \approx 1,1 \text{ \AA}^{-1}$.

При оценке туннельного тока I_T полагают, что поток электронов «стекает с крайнего атома» на кончике иглы, образуя пучок электронов диаметром порядка 0,4 нм (что обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по плоскости объекта). В этом случае площадь поперечного сечения пучка электронов $F \approx 10^{-19} \text{ м}^2$. Подставив расчетные параметры в уравнение (5.7), получим ориентировочное значение туннельного тока порядка $3 \cdot 10^{-9} \text{ А}$.

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. Расстояние L входит в показатель степени экспоненциальной зависимости D от L и, соответственно, влияет на значение I_T . Поэтому при увеличении L только на 0,1 нм показатель D и, соответственно, туннельный ток I_T уменьшаются почти в 10 раз. Это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по высоте объекта.

Принципиальным свойством электронной, оптической, ядерной микроскопий является то, что каждая частица, провзаимодействовавшая с образцом, будь то атом или субатомные объекты, является сама по себе зондом. Однако у данного метода есть как плюсы, так и свои минусы. Так, квантовый принцип неопределенности, гласящий, что определение одновременно импульса и координаты объекта исследования возможно только с определенной точностью, заставляет увеличивать импульс регистрирующих частиц (энергию), что

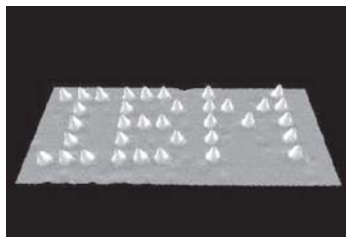


Рис. 5.66. 35 атомов ксенона на никелевой подложке

связано с созданием специальных технологий. Увеличение импульса регистрирующих частиц (например, электроны в просвечивающем электронном микроскопе достигают энергий до 1000 кэВ) создает проблемы с устойчивостью объекта к разрушению. Однако плюсом является тот факт, что одновременно получается информация сразу с относительно большого участка поверхности, что позволяет использовать данный метод для *in situ*-исследований.

В сканирующем туннельном микроскопе расстояние между объектом и зондом очень маленькое — порядка 0,3–1,0 нм, поэтому вероятность нахождения в рабочем промежутке молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях очень маленькая. Протекание туннельного тока происходит как бы в высоком вакууме, но даже при попадании молекулы в зазор потенциал между иглой и подложкой существенно меньше потенциала ионизации любой молекулы. Соответственно, исключена ионизация молекулы и осаждение иона на находящиеся под электрическим потенциалом иглу или подложку. Возможна только классическая адсорбция нейтральной молекулы. Во избежание этого при прецизионных исследованиях целесообразнее создавать вакуум в зоне сканирования.

По мере развития туннельно-зондовой технологии появилось множество различных видов и модификаций сканирующих зондовых микроскопов, обладающих по сравнению с первыми приборами гораздо более совершенными характеристиками и способных исследовать не только рельеф поверхности, но и другие ее свойства, например магнитные.

Сканирующий микроскоп оказался не только прибором, визуализирующим атомно-молекулярную структуру поверхности. Оказалось, что с помощью определенных движений острия иглы микроскопа на поверхности твердого тела удается создавать атомные структуры, что успешно продемонстрировал Дон Айглер в 1989 г., выложив на поверхности никелевого монокристалла из 35 атомов ксенона слово «IBM» (рис. 5.66). Процесс манипулирования атомами показан рис. 5.67.

Туннельный микроскоп может найти практическое применение и в качестве непосредственного технологического инструмента. Туннельное сканирование в принципе способно заменить литографию при изготовлении микроэлектронных элементов путем непосредственной генерации изображения на поверхности образца за счет прямого массопереноса вещества иглы (по-видимому, вплоть до отдельных атомов) или размещенного на конце иглы вещества на поверхность подложки. В перспективе имеется возможность создавать структуры для нанoeлектроники с размером менее, чем $100 \times 100 \text{ \AA}$.

Сотрудники фирмы IBM сумели определить силу, необходимую для перемещения одного атома. Сила, которая требуется для переноса одного атома (или молекулы), зависит не только от свойств переносимого объекта, но и от поверхности, на которой производится действие. Так, перенос атома кобальта

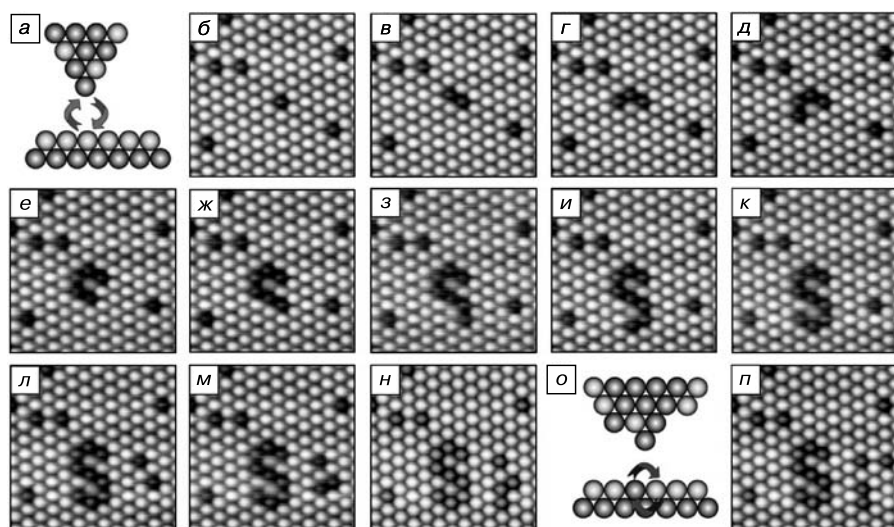


Рис. 5.67. Процесс манипулирования атомами

по платиновой поверхности требует приложения усилия в 210 пН (1 пиконьютон — 10^{-12} ньютона), а по медной — 17 пН [300].

Поскольку совершенства в природе нет, и туннельный микроскоп, фотография которого приведена на рис. 5.68, и его аналоги, рассматриваемые далее, обладают одним принципиальным, но очень важным недостатком. Структура поверхности кантилевера не идеальна. Поэтому невозможно предсказать, с какого именно атома начнется эмиссия электронов или перекрытие электронных облаков. После выключения прибора и его последующего нового включения эмиссия может начаться (и порой начинается) с другого участка. Вследствие этого найти площадку предыдущего скана представляется, мягко говоря, затруднительно. Кроме того, надо все время помнить, что туннельный микроскоп, в отличие от обычного оптического микроскопа, не дает в прямом смысле увеличенное изображение объекта. Получаемое в итоге удивительное трехмерное изображение с отдельными атомами — всего лишь интерпретация результатов взаимодействия иглы и поверхности образца, график, показывающий, как меняется ток при движении иглы параллельно поверхности. И наконец, в процессе работы кантилевер может адсорбировать атомы с поверхности подложки, а оценить роль этого процесса тоже трудно, так как необходимо исследовать один кантилевер другим. Некоторую помощь может



Рис. 5.68. Высоковакуумная камера сканирующего туннельного микроскопа. Источник: <http://www.popmech.ru/article/711-tunnel-v-nanomir>

оказать молекулярное моделирование процессов, происходящих на кантилевере, которое показало, что в процессе сканирования на зонд (а затем вверх по зонду) перемещается очень маленькая часть исследуемого материала.

Атомно-силовой микроскоп

Сканирующая туннельная микроскопия имеет одно важное и существенное ограничение: объект исследования должен обязательно быть проводящим — металлом или полупроводником, иначе не будет туннельного тока. Из этого следует, что в туннельном микроскопе нельзя исследовать диэлектрик, например алмаз, или любую органику. Поэтому, набравшись практического опыта, в 1986 г. Биннинг предложил вариант микроскопа, названного атомно-силовым. Принцип его работы несколько отличается от сканирующего туннельного микроскопа и заключается в следующем. На тех расстояниях, на которых возникает туннельный эффект, между образцом и иглой начинает действовать достаточно большая сила, возникающая за счет действия принципа Паули. Эта сила отталкивания, так же как и туннельный ток, зависит от расстояния между образцом и иглой, и его тоже можно измерять, используя, например, упругость подвеса — кантилевера, на котором закреплена игла. С одной стороны, с применением такой технологии открываются заманчивые перспективы — можно изучать любые тела независимо от их электропроводности, а с другой — появляются дополнительные проблемы, поскольку сила взаимодействия между иглой и образцом, в отличие от туннельного тока, зависит от расстояния не монотонно, а довольно сложным образом. Сначала возникает притяжение, но с уменьшением расстояния (начиная примерно с 2 нм) оно сменяется отталкиванием. В связи с этим, область расстояний, в которой можно работать, весьма ограничена, и требуется тщательная юстировка прибора. В противном случае полученную картину будет практически невозможно интерпретировать [301].

В общих чертах туннельный и атомно-силовой микроскопы весьма похожи, но у них есть одно важное различие, заключающееся в конструкции иглы. В туннельном микроскопе игла принципиально закреплена очень жестко и никогда не должна касаться поверхности, а в атомно-силовом она располагается обязательно на упругом подвесе (кантилевере) и может работать даже в прямом контакте с образцом и, более того, использоваться как наноиндентор. Чем острее игла в сканирующем туннельном микроскопе, тем лучше, а вот в атомно-силовом микроскопе очень острая игла будет давать слишком маленький сигнал, который трудно зарегистрировать. Первое время кантилеверы для атомно-силового микроскопа делали из золотой фольги с алмазным наконечником или из бытовой алюминиевой фольги с вольфрамовой проволочкой, после чего перешли на кремниевые кантилеверы, которые широко используются до сих пор. Фотография такого кантилевера приведена на рис. 5.69. Колебания кантилевера могут регистрироваться различными способами. Иногда с помощью напыленного на него маленького зеркала, что очень удобно, поскольку позволяет применять лазерный луч для фиксации его колебаний, но только не при работе в условиях низких температур, когда микроскоп расположен внутри криостата и отъюстировать кантилевер с зеркальцем практически невозможно. Чтобы этого избежать, используют либо иглу сканирующего тун-

нельного микроскопа, расположенную над кантилевером, но это крайне нетехнологично, либо в качестве кантилевера применяют кварцевый камертон, который задает частоту, как в любых электронных часах.

Схему и принцип работы атомно-силового микроскопа иллюстрируют рис. 5.70 и 5.71. Сканирование поверхности исследуемого образца осуществляется зондирующим острием, закрепленным на кронштейне малой механической жесткости (вся эта конструкция и называется кантилевером — от англ. балка) с регистрацией отклонения кронштейна под действием межатомных или межмолекулярных сил. Передвижение острия осуществляется 3-координатным пьезомикроманипулятором.

Для фиксации столь малых колебаний кронштейна используется обычно лазерный луч, камертон или сканирующий электронный микроскоп. Приближение поверхности образца к острию зонда вызывает отклонение кронштейна от положения равновесия, и это отклонение преобразуется в электрический сигнал. Зонд изготавливается закрепляется на серебряном кронштейне толщиной ~50 мкм, шириной 200 мкм и длиной 1–3 мм (пример реальной структуры).

Кантилеверы разделяются по длине балки на жесткие и мягкие, что характеризуется резонансной частотой колебаний кантилевера. Сам процесс сканирования микрозондом поверхности может происходить как в атмосфере или

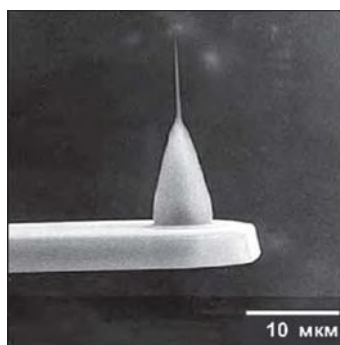


Рис. 5.69. Кремниевый кантилевер для атомно-силового микроскопа [302]



Рис. 5.70. К пояснению работы атомно-силового микроскопа

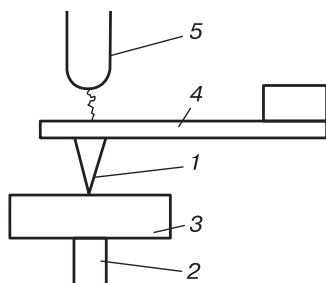


Рис. 5.71. Устройство атомно-силового микроскопа: 1 — игла-зонд; 2 — пьезоманипулятор; 3 — образец; 4 — кронштейн; 5 — устройство фиксации

по отношению к поверхности сторону кантилевера (причем на самый кончик), которая покрыта специальным зеркальным слоем для наилучшего отражения, и отраженный луч попадает на специальный фотодиод, который за счет изменения разностного сигнала будет показывать амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону. Внешний вид современного атомно-силового микроскопа показан на рис. 5.72.

Метод АСМ позволяет исследовать не только проводящие структуры, но и поверхности диэлектриков с атомарным разрешением в диапазоне сил 10^{-12} – 10^{-5} Н. При изучении топографии поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности: в области притяжения — при расстоянии между острием и поверхностью более 0,4 нм; в области отталкивания — для расстояний 0,2–0,3 нм. АСМ может применяться и для изучения силовых характеристик поверхности путем регистрации зависимости силы взаимодействия острия и поверхности. При работе с легко разрушаемыми объектами, например биологическими, пространство между иглой и

заранее заданном газе определенного состава, так и в вакууме и даже сквозь жидкостную пленку.

Атомно-силовой микроскоп измеряет не только отклонение зонда по нормали к поверхности, но и латеральное, причем одновременно. Туннельный датчик, регистрирующий отклонение кронштейна, имеет чувствительность 0,01 нм. Кронштейн с острием, туннельный датчик перемещений и пьезокерамический держатель, используемый для установки начального зазора в туннельном датчике и удержания зазора в процессе измерений, размещены на кварцевом столике. Для детектирования отклонения чаще всего пользуются не сканирующим туннельным микроскопом, а полупроводниковым лазером. Луч лазера направляется на обратную

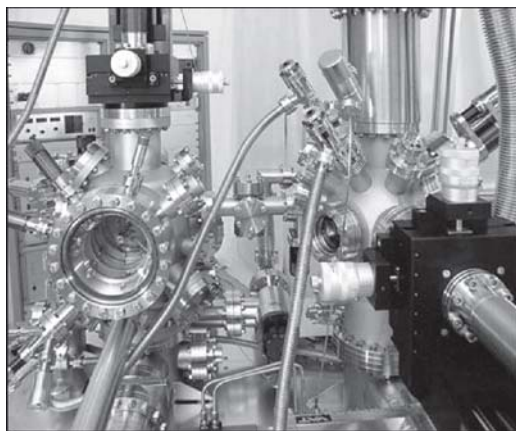


Рис. 5.72. Высоковакуумный атомно-силовой микроскоп с приставками [301]

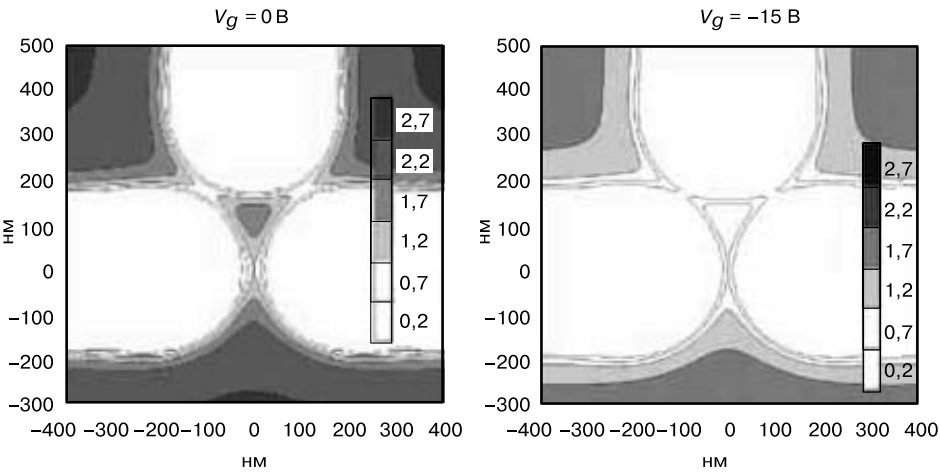


Рис. 5.73. Распределение плотности электронов в латеральной квантовой точке

поверхностью заполняют специальной жидкостью, что позволяет уменьшить силы взаимодействия на порядок и получить изображение. Метод позволяет получать очень высокую чувствительность и измерять силы порядка 10^{-11} Н , располагая острие на расстоянии от 50 до 200 Å от поверхности и обеспечивая неразрушающий режим контроля.

Пока не опровергнуты экспериментальные данные, утверждающие, что удалось реально зафиксировать распределение электронных облаков в отдельных атомах, им следует верить. На рис. 5.73 показано распределение контуров электронной плотности в монокристаллическом кремнии в сканирующем атомно-силовом микроскопе.

Магнитно-силовая микроскопия

В 1987 г. И. Мартин и К. Викрамасингх усовершенствовали атомно-силовой микроскоп с целью обеспечения возможности исследования магнитных свойств поверхности с нанометровым пространственным разрешением (рис. 5.74). Зонд у этого атомно-силового микроскопа покрыт слоем ферромагнитного материала с удельной намагниченностью B_1 . На траекторию движения зонда оказывает влияние поверхностная намагниченность образца B_2 . Пространственное разрешение магнитного силового микроскопа зависит от

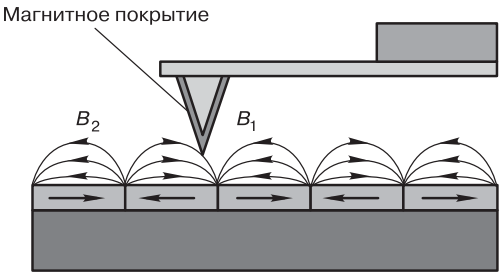


Рис. 5.74. Схема работы магнитного силового микроскопа [303]

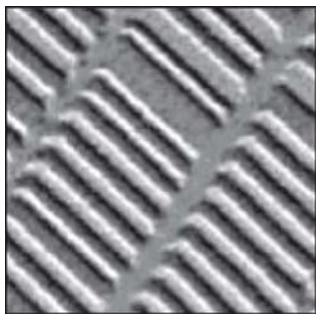


Рис. 5.75. MCM-структура магнитных полей [303]

множества факторов: типа зонда, чувствительность электронной схемы, используемый режим измерений и др. Типичные магнитно-силовые микроскопы имеют разрешение порядка 30 нм, причем некоторые модели позволяют достичь значения и 10 нм. Но такое высокое разрешение имеет и отрицательную сторону — сложно позиционировать участок измерения на образце, а размеры получаемых изображений составляют всего от единиц до десятков микрометров. На рис. 5.75 показана структура магнитных полей, визуализированная с помощью метода магнитно-силовой микроскопии (MCM).

В числе самых последних разработок MCM следует отметить технологию спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии при сверхнизких температурах, близких к 0 К, позволившую изучать магнитные свойства отдельных магнитных адатомов на немагнитной подложке, а также магнитные взаимодействия, имеющие место между подобными адатомами. Благодаря обнаружению зависящих от спина процессов обмена и сил взаимодействия удалось выполнить непосредственное наблюдение спиновых структур на поверхностях антиферромагнитных диэлектриков в реальном пространстве. Такой вид сканирующей зондовой микроскопии — магнитная обменно-силовая микроскопия (МОСМ) — является новым инструментом для исследования различных типов спин-спиновых взаимодействий на основе прямого обмена и сверхобмена вплоть до атомного уровня. МОСМ позволила также осуществлять экспериментальное изучение локализованных и ограниченных спиновых возбуждений в малоразмерных магнитных системах. Комплексное комбинирование считывания состояния спина и манипулирования им на основе индуцированного спиновым током переключения через вакуумный промежуток с использованием технологии спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии представляет собой новый перспективный подход к проблеме сверхплотной магнитной записи, позволяющий обойтись без применения магнитных полей рассеяния. На рис. 5.76 приведено полученное таким образом изображение отдельных адатомов кобальта на ступенчатой платиновой (111) подложке с монослойными поло-

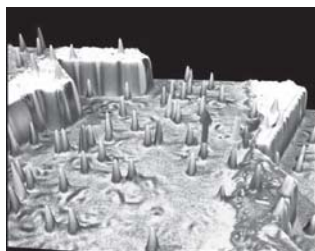


Рис. 5.76. Изображение адатомов кобальта на платиновой подложке [304]

сами кобальта по граням ступеней. Топограмма, полученная методом МОСМ, раскрашена с использованием полученной одновременно с ней картой значений dI/dU (со спиновым разрешением), измеренных при помощи магнитного наконечника, чувствительного к внеплоскостным спиновым компонентам [304].

Атомно-силовая микроскопия позволяет получать информацию о поверхностном заряде, о поверхностной емкости, о поверхностной про-

водимости, о магнитных свойствах. Эти параметры могут быть измерены даже для пленки соответствующей жидкости или через нее. Главным недостатком АСМ является отсутствие одно-временной информации о всей поверхности — в каждый момент времени мы имеем информацию только от участка непосредственно сканируемого зондом. Это не позволяет использовать *in situ*-методику. Максимальный размер области АСМ-сканирования лежит в пределах $1,5 \times 1,5$ мкм и обычно составляет 500×500 Å, а минимальное время фиксированного измерения в одной точке поверхности составляет 0,3 мс.

В университете штата Джорджия (США) сконструировали высокочувствительный атомно-силовой микроскоп, способный получать изображение сканируемого предмета в 100 раз быстрее, чем это могут сделать современные модели. Это является мощным вкладом как в развитие нанотехнологических инструментов, так и исследовательского инструментария, поскольку теперь с помощью новой технологии можно получать изображения биомолекул в реальном времени. Кроме решения задач визуализации нанообъектов и микроструктур зонд FIRAT может быть использован при изготовлении нано- и микроэлектромеханических систем. Процессы можно будет сразу записывать в виде видеороликов. Технология основана на появлении нового типа зондов для атомно-силовых микроскопов FIRAT™ (Force Sensing Integrated Readout and Active Tip — чувствительный к силе активный зонд), которые гораздо «быстрее» современных зондов-кантилеверов, использующихся в АСМ при исследованиях в области материаловедения, молекулярной биологии и физики твердого тела. АСМ-изображение нового зонда приведено на рис. 5.77.

С помощью зонда устраняются два основных недостатка АСМ: невозможность осуществления видеозаписи и получения информации о физической структуре исследуемой материи. Сверхтонкая мембрана, расположенная на конце зонда, колеблется еще до того, как вступит в непосредственный контакт с поверхностью из-за действия на нее сил притяжения. Как только зонд прикасается к поверхности, мембрана реагирует на то, насколько жестко ведет себя материал по отношению к ней, вследствие чего кроме исследования топологии образца зонд может доставить информацию о его жесткости. С помощью зонда FIRAT™ можно получить сканы с частотой до 60 Гц, пример таких сканов приведен на рис. 5.78.

В электростатическом силовом микроскопе, аналогичном по принципу действия, вибрирующий зонд имеет электрический заряд, а амплитуда его вибраций зависит от электростатических сил, возникающих в результате взаимодействия с зарядами на поверхности образца. С помощью такого микроскопа можно получать картину электрофизических свойств различных материалов — концентрацию и распределение легирующих элементов



Рис. 5.77. Микрофотография зонда FIRAT™. Источник: <http://www.nanometer.ru/2006/11/17/5384379.html>

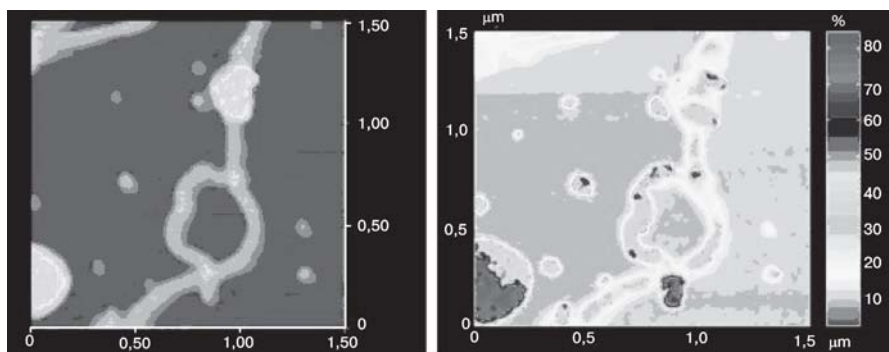


Рис. 5.78. Сканы, полученные с помощью зонда FIRAT™.

Источник: <http://www.nanometer.ru/2006/11/17/5384379.html>

в полупроводниках (например, в кремнии), применяемых для изменения соотношения между концентрациями подвижных электронов и дырок. Методами локальных измерений электросопротивления обнаружены фазовые переходы в GaAs, Ge, Si, SiC, кварце, алмазе и др., индуцированные высоким давлением в зоне деформации под индентором. Например, в кремнии с помощью электростатического силового микроскопа наблюдаются до пяти фаз высокого давления и аморфизация исходной монокристаллической структуры, для чего между зондом и исследуемой поверхностью прикладывается напряжение, которое смещает электроны или дырки под зондом, оставляя там заряженную область, электростатически взаимодействующую с острием [17].

Еще одной разновидностью сканирующего туннельного микроскопа является растровый термический микроскоп. Зонд этого микроскопа является, по-видимому, самым малым в мире термометром, так как он позволяет измерять поверхностные изменения температуры в десятитысячную долю градуса на длине в несколько десятков нанометров. Зонд этого прибора представляет собой вольфрамовую проволочку диаметром до 30 нм, покрытую никелем, который везде, кроме самой вершины, отделен от вольфрама слоем диэлектрика. Такой зонд работает как нанотермопара, генерируя напряжение, пропорциональное температуре окружающей среды. Когда нагретый кончик зонда приближается к исследуемому образцу, потери тепла кончика острия возрастают, и он охлаждается, вследствие чего термоЭДС термопары уменьшается, причем пропорционально изменению размера зазора. При удалении зонда от образца, термоЭДС увеличивается. Таким образом, потери теплоты можно сопоставить с топографией исследуемой поверхности аналогично туннельному току или силам межатомного отталкивания в атомно-силовых микроскопах [17].

Различные сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы и их разновидности позволяют не только заниматься фундаментальными исследованиями, но и решать прикладные задачи, поэтому производители этих приборов стараются в одном аппарате реализовать максимум возможных функций, что приводит к его удорожанию, но избавляет от необходимости иметь всю возможную линейку таких приборов.

5.11. Микроскопия ближнего поля

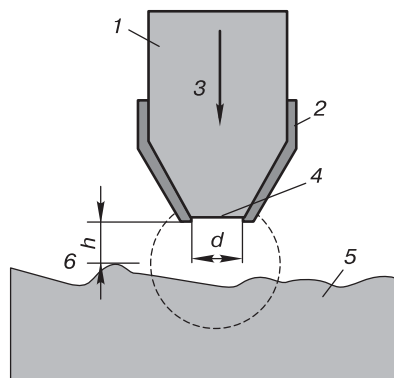
Еще совсем недавно считалось, что предел возможностям в оптике ставит фундаментальный рэлеевский критерий разрешения оптических приборов. Он заключается в том, что минимальный размер различимого объекта несколько меньше длины волны используемого света и принципиально ограничен дифракцией излучения. Однако в последнее время появилась и вызывает все больший интерес возможность изучения и формирования оптическими методами различных структур нанометровых размеров, которые во много раз меньше длины световой волны λ .

Такая возможность возникла в связи с развитием ближнепольной оптики (БПО) — нового и чрезвычайно перспективного направления физической и прикладной оптики. С физической точки зрения, она основана на присутствии в дальней зоне излучения вполне идентифицируемых следов взаимодействия света с микрообъектом, находящимся в ближнем световом поле, которое локализовано на расстояниях много меньших λ . В техническом смысле БПО сочетает элементы обычной оптики и сканирующей зондовой микроскопии. Отличительным элементом БПО-приборов является оптический зонд (рис. 5.79).

Часть светового потока, распространяющегося по волокну, проходит через выходное сечение зонда как сквозь диафрагму в металлическом экране и достигает образца, расположенного в ближнем поле источника. Если расстояние h от края апертуры до поверхности образца и радиус a диафрагмы удовлетворяют условию $ah \ll \lambda$, то размер светового пятна на образце близок к размеру диафрагмы. При перемещении зонда вдоль образца возможна реализация разрешения, не ограниченного дифракцией, или сверхразрешения.

Подобная идея была предложена еще в 1928 г. И. Сингхом, она намного опередила технические возможности своего времени и осталась практически незамеченной. Ее первое подтверждение было получено И. Эшем в опытах с микроволнами в 1972 г. В начале 1980-х гг. группа исследователей из Цюрихской лаборатории фирмы IBM во главе с Дитером Полем проникла внутрь дифракционного предела и продемонстрировала разрешение $\lambda/20$ на приборе, работающем в видимом оптическом диапазоне и получившем название ближнепольного сканирующего оптического микроскопа. Чуть раньше в той же

Рис. 5.79. Схема ближнепольного зонда: 1 — заостренное оптическое волокно, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла (2); 3 — проходящее через зонд излучение; 4 — выходная апертура зонда, $d \ll \lambda$; 5 — поверхность исследуемого образца; 6 — расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда, $h < \lambda$. Окружностью выделена область ближнепольного контакта [305]



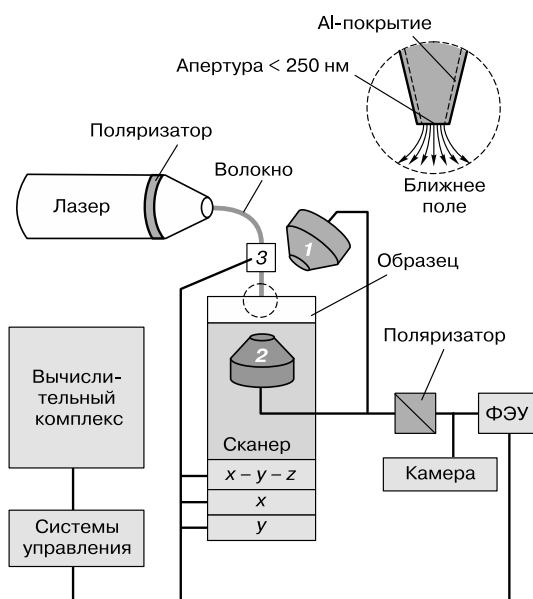
лаборатории был создан первый сканирующий туннельный микроскоп, принесший ей всемирную известность.

В отличие от туннельного и атомно-силового микроскопов, сразу завоевавших признание, ближнепольный сканирующий оптический микроскоп некоторое время оставался в тени. Уникальные возможности этого микроскопа были убедительно продемонстрированы лишь в начале 1990-х гг., когда удалось решить две важные технические проблемы: существенно повысить энергетическую эффективность зондов и обеспечить надежный контроль расстояния между острием и образцом. В последние годы в десятках лабораторий успешно ведутся работы по использованию ближнепольного сканирующего оптического микроскопа при решении широкого круга задач физики поверхности, биологии, техники записи и считывания информации и др. С 1993 г. в США ведется промышленный выпуск приборов БПО.

К настоящему времени создано около 20 типов ближнепольных сканирующих оптических микроскопов, различающихся особенностями оптической схемы и функциональным назначением зонда. В зависимости от наличия или отсутствия диафрагмы на конце зонда их можно разбить на две группы: апертурные и безапертурные. Принцип действия апертурных сканирующих БПО-микроскопов, составляющих преобладающее большинство современных приборов, заключается в том, что луч лазера (обычно гелий-неонового или аргонового) через согласующий элемент попадает в заостренное металлизированное волокно и на выходе сужается до размеров диафрагмы. Взаимное перемещение острия и образца в трех измерениях x , y , z осуществляется с помощью пьезодвижителей. Прошедшие через образец или отраженные и рассеянные фотоны улавливаются одним из микрообъективов и направляются в регистрирующий прибор — обычно фотоумножитель. Такой микрообъектив, как правило, входит в схему обыкновенного оптического микроскопа, что позволяет осуществить выбор исследуемого участка и его привязку к более широкому полю. Широко распространены приборы, работающие в режиме сбора фотонов, когда зонд переносит фотоны от образца, освещенного, например, через микрообъектив, к детектору. В комбинированном режиме (освещение/сбор) зонд выполняет одновременно обе функции. Блок-схема ближнепольного сканирующего оптического микроскопа представлена на рис. 5.80.

Чтобы установить острие на нужной высоте над образцом, во всех сканирующих зондовых микроскопах используют зависимость величины I регистрируемого сигнала от края зонда до подложки по вертикальной координате z . В большинстве типов ближнепольных сканирующих оптических микроскопов зависимость $I(z)$ неоднозначна, поскольку наряду с ближнепольным сигналом I_1 регистрируется также периодически изменяющийся с z сигнал I_2 , вызванный интерференцией падающей и переотраженных волн в системе зонд–образец. Это затрудняет или делает полностью невозможным надежный контроль z по величине $I = I_1 + I_2$ при сближении острия с образцом. Лучшим решением проблемы является введение в ближнепольный сканирующий оптический микроскоп вспомогательных узлов, позволяющих им осуществлять также функции сканирующего туннельного или атомно-силового микроскопов, в которых определение z не вызывает существенных трудностей.

Рис. 5.80. Блок-схема ближне-польного сканирующего оптического микроскопа: 1 — микрообъектив, работающий в отраженном свете; 2 — микрообъектив, работающий в проходящем свете; 3 — шаговый двигатель для перемещения зонда [305]



В таких комбинированных приборах запись изображения осуществляется одновременно по двум каналам, один из которых воспроизводит рельеф поверхности, а другой — локальное распределение показателя преломления в тончайшем приповерхностном слое. Возможность различения оптического и топографического контрастов существенно упрощает интерпретацию изображения. Наибольшее распространение получил метод контроля z , основанный на изменении тангенциальной составляющей силы физического взаимодействия острого зонда с образцом.

Практическое использование получили несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа (рис. 5.81). Наиболее часто реализуется схема, в которой излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконно-оптического зонда, что позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 5.81, *а*), так и на просвет (рис. 5.81, *б*). Для увеличения чувствительности прибора излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Данная конфигурация широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии. В тех экспериментах, где требуются высокие уровни оптической накачки (при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда (рис. 5.81, *в* и *г*).

Основной характеристикой ближнепольного сканирующего оптического микроскопа является пространственное разрешение, которое в сильной степени зависит от условий освещения или, в более общем случае, от методики наблюдения образца, структуры поверхности образца и микрогеометрии

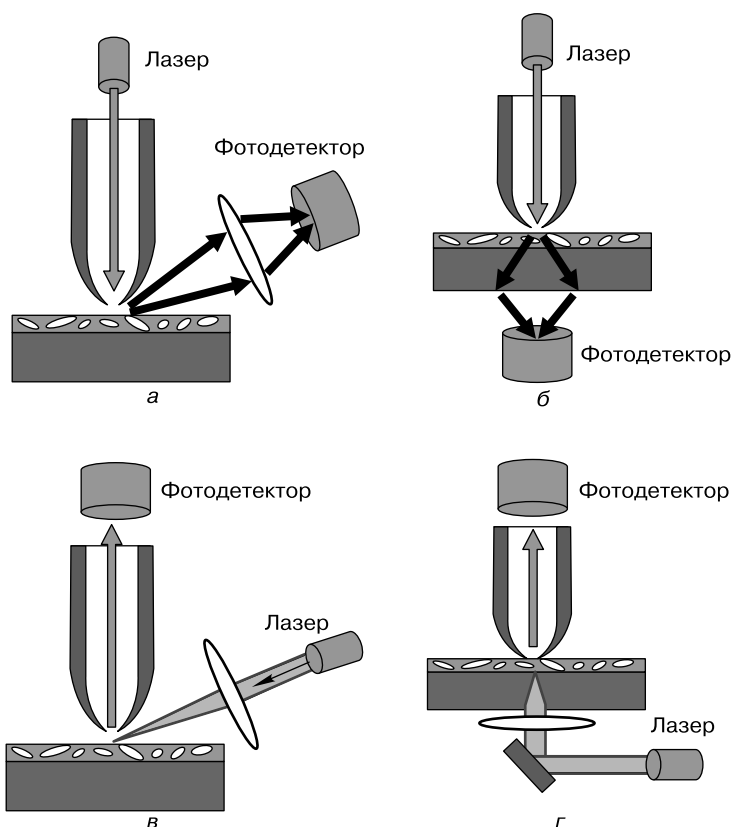


Рис. 5.81. Основные конфигурации ближнепольного сканирующего оптического микроскопа™. Пояснение см. в тексте

зонда. Известно, что функция импульсного отклика дифракционно-ограниченной оптической системы описывается распределением Эри. Полуширина главного максимума распределения соответствует разрешению по Рэлею: $\Delta x = 0,61\lambda/\sin \varphi$, где φ — апертурный угол. В пределе при $\varphi \rightarrow -\pi/2$ $\Delta x \rightarrow \Delta x_{\min} = 0,61\lambda$. При прохождении света через малую диафрагму из-за рассеяния и геометрических ограничений происходит искажение и расширение Δf спектра переносимых пространственных частот, которое также описывается распределением Эри $\Delta f = 0,61/\alpha$. В результате при $\alpha \rightarrow 0$ волновое поле непосредственно за диафрагмой содержит сколь угодно большие пространственные частоты, как следствие этого $\Delta x_{\min} \rightarrow 0$.

В реальной ситуации из-за конечной проницаемости металлического экрана (покрытия) минимальный эффективный радиус диафрагмы определяется глубиной проникновения света в металл или толщиной δ скин-слоя. С учетом этого ожидаемое предельное разрешение, например, для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра составляет $\Delta x_{\min} = 2\delta = 13$ нм, что соответствует лучшим экспериментальным результатам. Отсутствие физи-

Рис. 5.82. Ближнепольный сканирующий оптический микроскоп Aurora™. Источник: <http://spm.unn.ru/equipment/equipmentru.htm>



ческих ограничений размера вершины зонда в безапертурных ближнепольных сканирующих оптических микроскопах позволяет реализовать в них разрешение лучше 1 нм.

Современный микроскоп представляет собой довольно сложное устройство (рис. 5.82), требующее для грамотной эксплуатации высококвалифицированный персонал.

Критерий Рэлея является одной из иллюстраций принципа неопределенности Гейзенберга, согласно которому любая попытка повысить степень локализации или точность определения положения Δx источника света приводит к возрастанию неопределенности Δp_x сопряженного импульса фотонов. При рассеянии фотонов в максимальном диапазоне углов $-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2$:

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = 4\pi\hbar/\lambda, \quad (5.10)$$

где \hbar — постоянная Планка; k_x — x -компонента волнового вектора k ; $\Delta x \geq \lambda/2$. Возможность реализации разрешения $\Delta x \ll \lambda/2$, казалось бы, противоречит одному из основных физических принципов. Следует, однако, иметь в виду, что соотношение неопределенности в самом общем виде относится к положению частицы в импульсно-координатном пространстве. Поэтому, ограничивая одну из компонент волнового вектора, оно позволяет варьировать другие. Можно принять, например, $k_y = 0$, $k_z = -i\gamma$, где γ — вещественное положительное число. Тогда:

$$k_z = (k^2 - k_x^2)^{1/2} = (k^2 + \gamma^2)^{1/2} > k. \quad (5.11)$$

При $\gamma \rightarrow \infty$ область допустимых значений k_x неограниченно растет, а Δx может быть сколь угодно малым. Мнимым k_z соответствуют затухающие волны. Следовательно, при реализации субволнового разрешения антенна-зонд должна располагаться в пределах затухающего поля вблизи поверхности образца, т. е. заведомо при $z \leq \lambda$.

Мы можем теперь уточнить понятие ближнего поля, ассоциируя его с областью существования затухающих и, следовательно, нерадикационных волн, амплитуда которых меняется с расстоянием z от границы раздела сред или малого рассеивающего объекта по закону $E(z) = E(0)\exp(-gz)$, где $g > 0$.

Величина g^{-1} характеризует глубину проникновения затухающей волны и по порядку соизмерима с размерами субволнового рассеивателя.

В частности, для диафрагмы радиуса a в тонком проводящем экране $g^{-1} = 2a$. Для поверхности со сложным рельефом величина g^{-1} определяется суммарным вкладом компонент спектра пространственных частот, причем компонента m с периодом $d_m \ll \lambda$ обнаружима на расстоянии $z \leq \gamma_m^{-1} \approx d_m (2\pi)$. В режиме сбора фотонов точность воспроизведения профиля поверхности возрастает с увеличением числа m компонент затухающего поля, участвующих в образовании изображения, а значит, с уменьшением z . В дальнем поле при $z \geq \lambda$ присутствуют лишь распространяющиеся волны, к которым применимы законы и ограничения обычной оптики. Естественно, что они также вносят вклад в результирующее поле в ближней волновой зоне. Структуру ближнего поля могут определять также и различного рода поверхностные резонансные электромагнитные моды, возбуждаемые светом вблизи выходного сечения зонда.

Возможность улучшения на порядок и более локальности оптических методов исследования поверхности весьма существенна при решении широкого круга научных и прикладных задач. Анализируя взаимодействие света с неоднородной поверхностью методами обычной оптики, приходится усреднять влияние многих дефектов, находящихся в пределах облучаемого участка. Применение ближнепольного сканирующего оптического микроскопа облегчает исследование отдельных неоднородностей нанометрового размера. Первым подтверждением этой особенности стало обнаружение одночастичных плазмонов, возбуждаемых светом в металлизированных латексных сферах.

К числу объектов, для которых проблема локальности оптического анализа играет первостепенную роль, относятся гетероструктуры с квантово-размерными свойствами. В них с помощью БСОМ удастся не только локализовать отдельные центры люминесценции, что само по себе представляет значительный интерес, но и разделить их спектры. Такие исследования дают ценную информацию как о структурных особенностях системы, в том числе о шероховатости (на атомном уровне) границ раздела, так и о механизме диффузии и распада квазичастиц типа экситонов. Исследования в ближнепольном сканирующем оптическом микроскопе эффекта наведенного фототока позволяют выявлять приповерхностные дефекты в полупроводниковых образцах с разрешением почти на порядок лучше, чем разрешение широко используемых на практике методов ОВИС и ЕВИС (методов исследования материалов, основанные на измерении тока, индуцированного электронным пучком растрового электронного микроскопа).

Методы БПО интересны для нанoeлектроники, где они позволяют исследовать поверхность и топологию элементов с высокой локальностью. Вместе с тем можно оказывать на поверхность и тонкий слой «силовое» воздействие (в частности, модифицировать их структуру), если ближнее поле характеризуется высокой напряженностью. Это направление применений БПО, называемое также нанооптикой, тоже интенсивно развивается. Примером может служить нанесение с помощью ближнепольного сканирующего оптического микроскопа различных рисунков, характерный размер элементов которых составляет 50–70 нм.

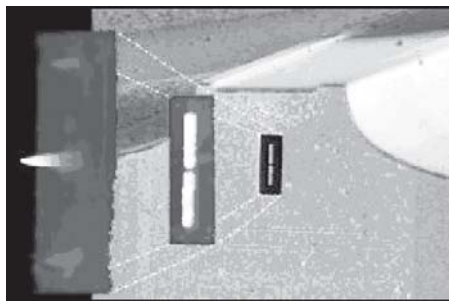


Рис. 5.83. Фасетка квантового каскадного лазера с наноантенной [306]

В последнее время разработаны оптические антенны, состоящие из двух золотых прямоугольных пластин (длинная сторона — 1,2 мкм), разделенных узким зазором шириной 100 нм. При облучении антенны лазерным излучением квантового каскадного лазера, излучающего в инфракрасном диапазоне на длине волны 7 мкм, в зазоре формируется область высокой интенсивности света, размер которой примерно в 50 раз меньше, чем диаметр фокального пятна при фокусировке луча в обычной линзе. На рис. 5.83 приведены электронная микрограмма фасетки квантового каскадного лазера с наноантенной (на дальнем плане), атомно-силовое томографическое изображение антенны (средний план) и ее оптическое изображение в ближнепольном сканирующем микроскопе (на переднем плане). Этот результат может привести к созданию настольного микроскопа с пространственным разрешением, в десятки раз меньше длины волны рабочего излучения, что позволит получать изображения материалов, и в особенности — биологических систем, несущие информацию об их химической структуре на масштабах размеров порядка нанометров [306].

Возможность в несколько раз улучшить разрешение при фотолитографии, а также на порядок и более повысить плотность записи информации (например, на магнитооптических средах) является чрезвычайно заманчивой и стимулирует большое число работ, направленных на решение этих задач [307]. Однако переход от лабораторных исследований к разработке промышленных технологий сдерживается малой скоростью нанесения рисунка на поверхность путем сканирования зонда. Требуемая скорость сканирования связана с мощностью излучения, которая ограничена термической устойчивостью зонда. В типичных условиях лишь 10^{-6} – 10^{-4} часть светового потока попадает на образец, а основная часть поглощается металлическим покрытием зонда и нагревает его. Соответствующий анализ показал, что распределение температуры в зонде существенно зависит от его микрогеометрии и структуры поля вблизи вершины. Обычно наиболее нагретая область находится на значительном удалении от вершины. Этого, однако, достаточно, чтобы уже при световой мощности порядка 10 мВт, падающей на входное сечение стеклянного волоконного зонда с алюминиевым покрытием выходной конической части, при мощности дошедшего до образца излучения порядка 10 нВт происходило разрушение зонда из-за плавления алюминиевого покрытия.



Рис. 5.84. Изображение структуры фототермопластической записи, полученное на ближнепольном сканирующем оптическом микроскопе [308]

Возможности БПО-микроскопии подтверждаются данными, полученными на туннельном сканирующем оптическом микроскопе ТРОМ-1 (в отличие от ближнепольного растрового микроскопа такой микроскоп работает в режиме сбора фотонов, т. е. зонд не излучает, а воспринимает свет, отраженный от образца) с помощью контролируемого зонда (рис. 5.84). Разрешение приведенного изображения по горизонтали составляет 150 нм, по вертикали — от 10 до 100 нм.

При рассмотрении эффективности воздействия интенсивного света на вещество в области ближнепольного контакта необходимо иметь в виду, что длина свободного пробега неравновесных носителей, возникших при поглощении света, и размер области, где происходит разветвленный процесс фотовозбуждения и разогрева вещества, могут существенно превосходить размер апертуры зонда.

Анализ распределения интенсивности электромагнитного поля при взаимодействии с нанообъектом выявил различные феномены. С помощью ближнепольной микроскопии обнаружены локальные магнитооптические эффекты, механизмы формирования оптического контраста и оптические вихревые структуры, которые могут служить основой для сверхплотной оптической записи и обработки информации. На рис. 5.85 приведено РЭМ-изображение специально сформированной наноструктуры в виде наностолбика из полимерного материала, а на рис. 5.86 — полученное с помощью ближнепольной оптической микроскопии вихревое распределение интенсивности электромагнитного поля оптической частоты вблизи этой наноструктуры [309].



Рис. 5.85. Наностолбик из полимерного материала, РЭМ [309]

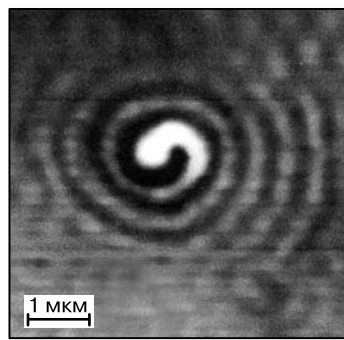


Рис. 5.86. Вихревое распределение интенсивности электромагнитного поля в окрестностях наностолбика, БСОМ [309]

Ближнепольная микроскопия является незаменимым инструментом при исследовании оптических свойств объектов наномира, особенно объектов живой природы. Во-первых, все исследования проводятся в обычной атмосфере и нет необходимости использовать вакуум, в котором жизнедеятельность большинства объектов живой природы прекращается. Во-вторых, исследования проводятся в щадящем режиме для биообъектов, поскольку воздействие электромагнитного излучения не столь губительно, как поток заряженных элементарных частиц — электронов или ионов.

Методы исследования вещества в наноразмерном состоянии не ограничиваются списком подобных методов, рассмотренных в данной главе. Отметим лишь, что проанализированные нами методы и методики для исследования объектов наномира обладают своими особенностями, уникальными в своем роде возможностями по исследованию наноструктур. Для полноценного и всестороннего исследования нанообъекта необходимо комплексное применение всех упомянутых методов, только тогда можно с большей долей вероятности утверждать, что произведено исчерпывающее исследование. Но стоимость перечисленного оборудования, необходимость наличия весьма высококвалифицированного персонала не позволяют иметь весь исследовательский набор инструментария в каждой нанолaborатории. Такими возможностями обладает и далеко не каждый центр коллективного пользования, ВУЗ и научно-исследовательский институт, не говоря уже о промышленном предприятии. К сожалению.

Контрольные вопросы к главе 5

1. Какой пучок электронов используется в просвечивающем электронном микроскопе — однородный моноэнергетический или мультиэнергетический?
2. Каково соотношение между толщиной образца и величиной разрешающей способности в просвечивающем электронном микроскопе?
3. Что представляет собой реплика?
4. Какие физические явления, возникающие при взаимодействии электронного зонда с твердым телом, могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта?
5. Чем является изображение в РЭМ?
6. Чем определяется химический контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
7. Чем определяется топографический контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
8. Чем определяется вольтовый контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
9. Чем определяется контраст в режиме наведенного тока в РЭМ и в чем его физическая сущность?

10. В чем физическая сущность явления катодолюминесценции?
11. Чем определяется контраст в режиме каналирования в РЭМ и в чем его физическая сущность?
12. Чем определяется магнитный контраст I рода в РЭМ и в чем его физическая сущность?
13. Чем определяется магнитный контраст II рода в РЭМ и в чем его физическая сущность?
14. Каков принцип действия автоионного микроскопа?
15. Каков принцип действия сканирующего туннельного микроскопа?
16. Какое физическое явление используется в сканирующем туннельном микроскопе?
17. Какой физический эффект используется при перемещении иглы сканирующего туннельного микроскопа?
18. Как зависит туннельный ток в сканирующем туннельном микроскопе от расстояния между зондом и образцом?
19. Каков принцип действия атомно-силового микроскопа?
20. В чем физическая сущность метода ближнепольной микроскопии?

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Borodovsky Y. Industrial leadership through incremental and complementary innovations Moores law lessons for nanotechnology // Материалы 2-го Международного форума по нанотехнологиям 2009 (6–8 октября 2009 г., Москва).
2. Фрейджер Р. Уильям Джеймс и психология сознания. — СПб.: Прайм-ЕВРОЗНАК, 2007.
3. <http://istina.rin.ru/>
4. <http://trenings.ru/Stati/>
5. Менский М. Б. Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 6.
6. Якоби К. Г. О жизни Декарта и его методе направлять ум правильно и изыскивать в науках истину // УФН. — 1999. — Т. 169. — № 12.
7. Ланда П. С., Трубецков Д. И., Гусев В. А. Заблуждения и реальность в некоторых задачах физики (Теория и эксперимент) // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 3.
8. Шрёдингер Э. Наука и гуманизм. Физика в наше время. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
9. Сухотин А. К. Превратности научных идей. — М.: Молодая гвардия, 1991.
10. Гейзенберг В. Часть и целое: Беседы вокруг атомной физики. — 2-е изд. — М.: Эдиториал УРСС, 2010.
11. Фейнман Р. Ф. Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман // УФН. — 1986. — Т. 148. — № 3.
12. Фейнман Р. Ф. Какое тебе дело до того, что думают другие? — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
13. Пенроуз Р. Новый ум короля: О компьютерах, мышлении и законах физики. — 3-е изд. — М.: Эдиториал УРСС, 2008.
14. Фейнман Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. — 2002. — Т. XLVI. — № 5.
15. Drexler E. Engines of creation: The coming era of nanotechnology. — New York: Anchor Press/Doubleday, 1986.
16. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materia — 2000. — V. 48. — № 1.
17. Балабанов В. И. Нанотехнологии. Наука будущего — М.: Эксмо, 2009.
18. Щука А. А. Развитие транзисторной технологии от точечного к нанотранзистору // Электроника НТБ. — 2007. — № 7.
19. Киреев В. Нанотехнологии — история возникновения и развития // Наноиндустрия. — 2008. — № 2.
20. Третьяков Ю. Д. Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом // Вестник РАН. — 2007. — № 1.
21. Пригожин И. Определено ли будущее? — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005.
22. http://inforotor.ru/id/persons/Mikhail_Roko.
23. Converging technologies for improving human performance: nanotechnology, biotechnology, information technology and cognitive science. M. Roco, W. Bainbridge (eds). Arlington, 2004.

24. Gordon M. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics Magazine. 1965.
25. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. — М.: Вильямс, 2005.
26. <http://www.lenta.ru/news/2009/07/06/molecule/>
27. <http://www.gzt.ru/topnews/science/279620.html>.
28. Рамбиди Н. Г., Березкин А. В. Физические и химические основы нанотехнологий. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
29. www.cniti-technomash.ru/
30. Ежовский Ю. К. Поверхностные наноструктуры — перспективы синтеза и использования // СОЖ. — 2000. — Т. 6. — № 1.
31. Концепция развития в РФ работ в области нанотехнологии до 2010 года. Правительство Российской Федерации. Концепция МФ-П7-6194 от 18.11.2004.
32. <http://ru.wikipedia.org/wiki/нанотехнология>.
33. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. — М.: Техносфера, 2005.
34. Новиков Ю. А., Тодуа П. А. Нанотехнология и нанометрология // Наноиндустрия. — 2007. — № 1.
35. Проект словаря-словника «Нанотехнологии в терминах и определениях» / под ред. П. А. Тодуа. <http://vniinmash.ru/activities/folder-tk-441.html>.
36. Сергеев Г. Б. Нанохимия. — М.: Изд-во МГУ, 2003.
37. Чеховой А. Н. Нанотехнология вокруг нас. Синергетика наноструктурирования в промышленности и экологии. — М.: Изд-во ООО «Эксподизайн», 2005.
38. Имри Й. Введение в мезоскопическую физику / пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
39. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / пер. с англ. под ред. Ю. И. Головина — М.: Техносфера, 2004.
40. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / пер. с японск. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.
41. Смирнов В. М. Структурирование на наноуровне — путь к конструированию новых твердых веществ и материалов // Сборник «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем» / под ред. А. А. Малыгина. — СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2002.
42. Siegel R. W. Nanostructured materials: mind over matter // Nanostructured Materials, 1994. V. 4.
43. http://www.nanometer.ru/2008/12/18/nanoazbuka_54965/BPROP_IMG_images_6/image006.jpg
44. Белая книга по нанотехнологиям. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокмпозитов в Российской Федерации (по материалам Всероссийского опроса ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). — М.: Издание Совета Федерации, 2006.
45. Потапов А. А. Концептуальные основы проектирования наносистем // Нано- и микро-системная техника. — 2008. — № 7.
46. Потапов А. А. Принципы проектирования наносистем // Нано- и микросистемная техника. — 2008. — № 3.
47. Гусев Б. В. Возрождение технических направлений в науке, подготовка кадров и использование интеллектуальной собственности позволит создать инновационную экономику // Сборник научных трудов и инженерных разработок «Ориентированные фундаментальные исследования — новые модели сотрудничества в инновационных процессах». — М.: Эксподизайн-Холдинг, 2008.
48. Алфимов М. В. Российские технологии — время собирать камни // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1. — № 1–2.

49. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. — М.: Машиностроение-1, 2003.
50. Цыганов С. А. Стратегическое управление начальными этапами инновационного процесса. Использование результатов фундаментальных исследований и концепция «Открытые инновации» // Сборник научных трудов и инженерных разработок «Ориентированные фундаментальные исследования — новые модели сотрудничества в инновационных процессах». — М.: Эксподизайн-Холдинг, 2008.
51. Алфимов М. В. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий // Сборник статей «Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам» / под ред. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2005.
52. Асеев А. Л. Нанотехнологии и наноматериалы // Сборник статей «Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам» / под ред. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2005.
53. Кригер Ю. Г., Игуменов И. К. Перспективы молекулярной нанотехнологии // Сборник статей «Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам» / под ред. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2005.
54. Стекло и керамика — XXI: Перспективы развития / под ред. В. А. Жабрева и др. — СПб.: Янус, 2001.
55. Марголин В. И., Аржанцев В. И., Шишов С. Е. О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий: аналитический сборник. — М.: Издание Совета Федерации, 2006.
56. Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений / пер. с англ. — М.: Техносфера, 2006.
57. <http://www.arms-expo.ru/>
58. Drexler E., Phoenix C. Safe exponential manufacturing // Nanotechnology. 2004. V. 15.
59. Сергеев Г. Б. Нанохимия: учебн. пособ. — 2-е изд. — М.: КДУ, 2007.
60. Андриевский Р. А. Наноматериалы и нанотехнология — состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. — 2001. — № 6.
61. Лифшиц А. А. и др. Поверхностные фазы как материал для нанотехнологий на поверхности кремния // Сборник «Химия поверхности и синтез наноразмерных систем» / под ред. А. А. Малыгина. — СПб.: СПбГТУ (ТУ), 2002.
62. Сороко Э. М. Золотые сечения, процессы самоорганизации и эволюции систем. — 2-е изд. — М.: КомКнига, 2006.
63. Пригожин И. От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках. — М.: Эдиториал УРСС, 2002.
64. Алесковский В. Б. Процессы структурной организации вещества // Тез. докл. VIII Всероссийской конференции по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. — СПб.: Янус, 2002.
65. Серов И. Н., Жабрев В. А., Марголин В. И. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении // Физика и химия стекла. — 2003. — Т. 29. — № 2.
66. Марголин В. И. Нанотехнология — современные проблемы и возможности. Факультету радиотехники и телекоммуникаций 60 лет / под ред. Н. В. Лысенко. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005.
67. Zhabrev V. A. et al. Research on mechanism of DOE influence on fractal nano-dimensional films production // Proc. of SPIE. 2005. V. 6251.
68. Жабрев В. А., Марголин В. И., Лукьянов Г. Н., Тупик В. А. Эффекты дальнего действия и резонансные явления в наноразмерных структурах // Сборник докладов 19-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике, нанофотонике и наноэлектронике» (23–27 апреля 2007 г., Харьков). — Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2007.

69. Лазарев А. П., Сигов А. С., Шишов С. В. Разработка технологии получения наноструктурных биологически активных материалов в электромагнитном поле // Тез. докл. конференции «Нанотехнология — производству 2007» (28–30 ноября 2007 г., Фрязино). — М.: Янус-К, 2007.
70. Фомин А. М. Получение и применение полимерных композитов с наночастицами металлов // Тез. докл. конференции «Нанотехнология — производству 2007» (28–30 ноября 2007 г., Фрязино). — М.: Янус-К, 2007.
71. Озерин А. Н. Наноструктуры в полимерах: получение, структура, свойства // Сборник трудов 7-й сессии «Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов» Международной школы «Инженерно-химическая наука для передовых технологий». — М.: ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. — Т. 1.
72. Алесковский В. Б. Информация как фактор самоорганизации и организации вещества // ЖОХ. — 2002. — Т. 72. — № 4.
73. Коваленко Л. В., Фолманис Г. Э. Биологически активные нанопорошки железа. — М.: Наука, 2006.
74. Коваленко Л. В., Фолманис Г. Э. Структурно-информационная технология получения биологически активных нанопорошков железа // Труды 5-го Международного междисциплинарного симпозиума ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях» (17–20 ноября 2008 г., Москва). — М.: Изд-во МАТИ, 2008.
75. Шрёдингер Э. Что такое жизнь? — М.: Атомиздат, 1972.
76. Ильин С. Странности биологического образования // Знания — сила. — 2008. — № 7.
77. Кабалдин Ю. Г. Синергетика возникновения жизни на Земле и периодический закон ее эволюции // Труды 5-го Международного междисциплинарного симпозиума ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях» (17–20 ноября 2008 г., Москва). — М.: Изд-во МАТИ, 2008.
78. http://bio.fizteh.ru/index/NewsHiTech/dna_comp_07062011.html.
79. <http://www.km.ru/nauka/2011/06/06/nauchnye-issledovaniya-i-otkrytiya-v-mire/sozdan-samyi-bolshoi-v-mire-kompyuter>.
80. Чернышев С. Л. Моделирование и классификация наноструктур. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011.
81. Пригожин И. Конец определенности. Время, хаос и новые законы природы / пер. с англ. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
82. Селье Г. От мечты к открытию. Как стать ученым / пер. с англ. — М.: Прогресс, 1987.
83. Кадомцев Б. Б. Динамика и информация. — М.: Редакция журнала «Успехи физических наук», 1997.
84. Жабров В. А., Марголин В. И., Чуппина С. В., Аммон Л. Ю. Факторы, определяющие состав и строение наночастицы // Нанотехнологии, экология, производство. — 2010. — № 1(3).
85. Матвеев Н. Н., Левин М. Н. Импульсное магнитное поле как способ изменения термодинамики процесса кристаллизации полимеров // Тез. докл. 3-го Всероссийского семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (3–5 октября 2000 г., Воронеж). — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000.
86. Левин М. Н. и др. Воздействие импульсных магнитных полей на реальную структуру кристаллов арсенида индия // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28. — Вып. 19.
87. Головин Ю. И. Магнитопластичность твердых тел. — М.: Машиностроение-1, 2003.
88. Баландин А. А. и др. Придание избирательности катализатору гидрирования с помощью специфически сформированного носителя — силикагеля // ДАН СССР. — 1966. — Т. 160. — № 6.
89. Патрикеев В. В., Шолин А. Ф., Никифорова Н. А. Специфически сформированные силикагели и метод разделения сложных смесей органических веществ // Изв. АН СССР. ОХН. — 1963. — № 6.

90. Патрикеев В. В. и др. Селективность действия адсорбента, сформированного в присутствии бактерий, в отношении оптических изомеров // ДАН СССР. — 1960. — Т. 132. — № 4.
91. Марьян М. И. Моделирование формирования диссипативных структур и алгоритмическая сложность некристаллических материалов // Сборник докладов Международного научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия на стеклах» (21–26 апреля 2003 г., Харьков). — Харьков: ННЦ ХФТИ «Константа», 2003.
92. Зарембо В. И. и др. Слабые ультразвуковые поля — катализаторы и инициаторы акустически спектрируемых физико-химических превращений в конденсированных средах // Сборник тезисов IV Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине» (03–07 июля 2006 г., Санкт-Петербург). — СПб.: Изд. комплекс «Нива», 2006.
93. Карнаухов А. В., Пономарев В. О. Диссипативный резонанс — новый класс физических явлений. Некоторые подходы к аналитическому описанию // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. — 2001. — № 8.
94. Ланда П. С., Заикин А. А. Неравновесные индуцированные шумом фазовые переходы в простых системах // ЖЭТФ. — 1997. — № 1.
95. Анищенко В. С., Нейман А. Б., Мосс Ф., Шиманский-Гайер Л. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка // УФН. — 1999. — Т. 169. — № 1.
96. Анищенко В. С. Сложные колебания в простых системах. — М.: Наука, 1990.
97. Бецкий О. В., Лебедева Н. Н., Котровская Т. И. Стохастический резонанс в медицине и биологии // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. — 2003. — № 1.
98. Дедков Г. В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 6.
99. Шрёдингер Э. Лекции по физике. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — 2001.
100. Колесников А. А. Фоновая акустическая регуляция физико-химических процессов в конденсированных системах: автореф. дис. ... д. х. н. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ, 2009.
101. Зарембо В. И. Гетерофазные превращения в реактивных конденсированных средах в режиме резонансного электромагнитно-акустического преобразования // Химическая промышленность. — 2003. — Т. 80. — № 6.
102. Саль С. А., Смирнов А. П. Фазово-переходное излучение и рост новой фазы // ЖТФ. — 2000. — Т. 70. — № 7.
103. Андреев А. В. Оптическое сверхизлучение: новые идеи и новые эксперименты // УФН. — 1990. — Т. 160. — № 12.
104. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
105. Короленко П. В., Маганова М. С., Меснянкин А. В. Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике: учебн. пособ. — М.: МГУ им. М. В. Ломоносова; НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобельцына, 2004.
106. Зосимов В. В., Лямшев Л. М. Фракталы в волновых процессах // УФН. — 1995. — Т. 165. — № 4.
107. Потапов А. А., Матвеев Е. Н. Фрактальная электродинамика, скейлинг фрактальных антенн на основе кольцевых структур и мультимасштабные частотно-избирательные 3D-среды или фрактальные сэндвичи. Переход к фрактальным наноструктурам // Радиотехника и электроника. — 2010. — Т. 55. — № 10.
108. Серов И. Н. и др. Эффекты дальнего действия в микро- и наноразмерных структурах // Инженерная физика. — 2005. — № 1.

109. Герасимов Ю. М., Дистлер Г. И. Ориентированная кристаллизация золота на поверхности кристалла NaCl через аморфную углеродную пленку // Кристаллография. — 1969. — Т. 14. — № 6.
110. Дистлер Г. И. Реальное строение, активность и дальноедействие кристаллических поверхностей // Сборник «Рост кристаллов». — М.: Изд-во Наука, 1968. — Т. VIII.
111. Дистлер Г. И. и др. Декорирование поверхности твердых тел. — М.: Наука, 1976.
112. Дистлер Г. И. Информационная структура твердых тел как определяющий фактор гетерогенных процессов // Тематический сборник «Активная поверхность твердых тел». — М.: ВИНТИ, 1976.
113. Жданов Г. С. Выявление активных элементов поверхности при наблюдении кинетики конденсации в электронном микроскопе // Тематический сборник «Активная поверхность твердых тел». — М.: ВИНТИ, 1976.
114. Перевошиков В. А., Скупов В. Д. Влияние облучения высокоэнергетическими альфа-частицами на свойства тонких слоев диоксида кремния // Тез. докл. IV Всероссийской конференции по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц. 13–17 мая 1996. — Томск: НИИЯФ ТГУ, 1996.
115. Берт Н. А., Сошников И. П., Степанова М. Г. Эффект структурного дальнегодействия в арсениде галлия при ионной бомбардировке // ФТТ. — 1998. — Т. 40. — № 3.
116. Панин В. Е. и др. Аномальный массоперенос, фазовые и структурные изменения в α -Fe при электронном импульсном воздействии // Известия ВУЗов. Физика. — 1994. — № 4.
117. Margolin V., Seidowski E. Untersuchungen zur Niederspannungs-Elektronenstrahlolithografie // Feingeratetechnik. 1979. № 8.
118. Марголин В. И., Тулик В. А. Процессы прецизионной литографии в электронике. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2001.
119. Тетельбаум Д. И. и др. Дальнедействующее влияние слабого фотонного излучения (с длиной волны 0,95 мкм) на механические свойства металлов // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24. — № 23.
120. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — № 9.
121. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 8.
122. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. — 2004. — Т. 73. — № 2.
123. Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1985.
124. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам / пер. с англ. — 2-е изд., доп. — М.: КомКнига, 2005.
125. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004.
126. Безручко Б. П., Короновский А. А., Трубецков Д. И., Храмов А. Е. Путь в синергетику. Экскурс в десять лекциях. — М.: КомКнига, 2005.
127. Трубецков Д. И. Введение в синергетику. Хаос и структуры. — 3-е изд. — М.: Эдиториал УРСС, 2009.
128. Князева Е. Н., Курдюмов С. П. Основания синергетики. Синергетическое мировидение. — 3-е изд. — М.: КомКнига, 2010.
129. Баранцев Р. Г. Синергетика в современном естествознании. — М.: Эдиториал УРСС, 2003.

130. Хмелевская В. С. Процессы самоорганизации в твердом теле // СОЖ. — 2000. — Т. 6. — № 6.
131. Лен Ж. М. Супрамолекулярная химия. — Новосибирск: Наука, 1998.
132. Стад Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. В 2 т. — М.: Академкнига, 2007.
133. Климонтович Ю. Л. Критерии относительной степени упорядоченности открытых систем // УФН. — 1966. — Т. 166. — № 11.
134. Иванова В. С. Макрокинетика самоорганизующихся превращений в метастабильных сталях // Металлы. — 1998. — № 1.
135. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. В поиске новых функциональных наноматериалов // Тез. докл. 3-й Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (24 сент. — 1 окт. 2006 г., Санкт-Петербург–Хилово). — СПб.: ИК Синтез, 2006.
136. Чеховой А. Н. Конвергенция самоорганизации, природной и рукотворной // Сборник научных трудов и инженерных разработок 7-й специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М.: Изд-во ООО «Эксподизайн», 2006.
137. Безносюк С. А. и др. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. — Томск: Изд-во НТЛ, 2005.
138. Пригожин И. Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. — М.: Эдиториал УРСС, 2001.
139. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
140. Первов В. С., Михейкин И. Д. Метастабильные состояния и структура сплавов // Нанотехника. — 2005. — № 4.
141. Белявский В. И. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // СОЖ. — 1998. — № 10.
142. Акчурин М. Ш. Особенности деформирования кристаллов сосредоточенной нагрузкой: автореф. ... д. ф.-м. н. — М.: Изд-во ИКРАН, 2001.
143. Зуев Л. Б. Электрические поля и пластичность кристаллов // СОЖ. — 1998. — № 9.
144. Петровский В. А., Трошев С. А., Мальцев А. С. Самоорганизация в кристаллообразующей системе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — № 6.
145. Иванова В. С. От дислокаций к фракталам. Часть 1. Самоорганизация пороговых дислокационных структур // Материаловедение. — 2000. — № 12.
146. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. Ж., Оксогоев А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994.
147. Иванова В. С. От дислокаций к фракталам. Часть 2. Фрактальная синергетика и «интеллектуальные» материалы // Материаловедение. — 2001. — № 1.
148. Востоков Н. В. и др. Исследование методом атомно-силовой микроскопии роста самоорганизующихся наноостровков Ge на Si(001) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 7.
149. Герасименко Н. Н., Протасенко В. В., Вернер И. В., Троицкий В. Ю. Самоорганизация поверхности кремния при ионном синтезе дисилицида кобальта // Известия ВУЗов. Электроника. — 2000. — № 4–5.
150. Тигер Р. П. Кинетика молекулярных реакций в растворах алифатических спиртов как самоорганизованных системах // Тез. докл. IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (28 июня — 2 июля 2004, Плес). — Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2004.

151. Домашевская Э. П. и др. Масштабированный нано- и микрорельеф областей упорядочения в эпитаксиальных гетероструктурах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}(100)$ // Поверхность. — 2008. — № 2.
152. Ажажа В. М. и др. Процессы самоорганизации при формировании ячеистой структуры сплавов Ni-W // Поверхность. — 2008. — № 2.
153. Илюшин Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. — М.: Эдиториал УРСС, 2003.
154. Сборник трудов II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (19–21 мая 2009 г., Москва). — М.: ООО «Интер-Графика», 2009.
155. Структурная самоорганизация в растворах и на границе фаз / отв. ред. А. Ю. Цивадзе. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
156. Горобей Н. Н. и др. Самоподобие в структуре рельефа деформированной поверхности // Письма в ЖТФ. — 2002. — № 1.
157. Зайцев С. В. Образование упорядоченных структур из адсорбированных молекул на поверхности металлов в электрическом поле // Письма в ЖТФ. — 2001. — № 11.
158. Яфаров Р. К. Самоорганизация наноалмазных кристаллитов в неравновесной СВЧ-плазме низкого давления // ЖТФ. — 2007. — № 1.
159. Мирзаде Ф. Х. Самоорганизация пространственно неоднородных структур при объемной кристаллизации полидисперсных систем // ЖТФ. — 2006. — № 9.
160. Рапис Е. Самоорганизация и супермолекулярная химия пленки белка от нано- до макромасштаба // ЖТФ. — 2004. — № 4.
161. Кернер Б. С., Осипов В. В. Самоорганизация в активных распределенных средах // УФН. — 1990. — № 9.
162. Кабалдин Ю. Г., Муравьев С. Н. Информационная модель самоуправляемого синтеза интеллектуальных нанотехнологий // Металлургия машиностроения. — 2007. — № 3.
163. Стахов А. П. Введение в алгоритмическую теорию измерений. — М.: Советское радио, 1977.
164. Короленко П. В., Грушина Н. В. Золотое сечение и самоподобные структуры в оптике. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010.
165. Боднар О. Я. Золотое сечение и неевклидова геометрия в природе и искусстве. — Львов: Изд-во «Свит», 1994.
166. Тимердинг Г. Е. Золотое сечение / пер. с нем. — 3-е изд. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
167. Якимова Н. Н. Фрактальная Вселенная и золотое отношение. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008.
168. Попков В. В., Шипицын Е. В. Золотое сечение в цикле Карно // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 11.
169. Грушина Н. В., Короленко П. В., Маркова С. Н. Особенности дифракции света на оптических решетках Фибоначчи // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. — 2008. — № 2.
170. Пауэлл Г. М. Клатратные соединения // В кн. Нестехиометрические соединения / пер. с англ. — М.: Химия, 1971.
171. Айвазов А. А., Бодягин Н. В., Вихров С. П. Явления самоорганизации в технологиях твердотельных материалов // Известия ВУЗов. Электроника. — 1997. — № 1.

172. Головин Ю. И. и др. Исследование кинетики неравновесной кристаллизации, деформации и разрушения диэлектрических кристаллов новым быстродействующим электромагнитным методом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — № 6.
173. Шустров Б. Н. и др. Самоорганизация в газовом разряде. — Л.: РТП ЛИЯФ, 1998.
174. Вернер В. Д., Сауров А. Н. Метод самоформирования в технологии микросистем // Известия ВУЗов. Электроника. — 2000. — № 4–5.
175. Вережкин Ю. К. и др. Самоорганизация нанометровых островков на поверхности монокристаллов кремния и арсенида галлия, стимулированная пространственно-периодическим лазерным излучением // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31. — № 17.
176. Евтихеев В. П. и др. Исследование квантовых точек InAs на вицинальной поверхности кристалла GaAs методом атомно-силовой микроскопии // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28. — № 4.
177. Ромашин С. Н., Седов А. В., Касаткин Э. В., Харламов В. Ф. Самоорганизация при осаждении пленок полупроводников в среде атомарного водорода // ЖТФ. — 2004. — Т. 74. — № 8.
178. Саранин А. А., Зотов А. В. Самосборка наноструктур из атомов на поверхности полупроводниковых кристаллов // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2. — № 6.
179. Chen Y., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. Nanowires of four epitaxial hexagonal silicides grown on Si(001) // J. Appl. Phys. 2002. V. 91.
180. Zhou W., Zhu Y., Ji T., Hou X., Cai Q. Formation and evolution of erbium silicide nanowires on vicinal and flat Si(001) // Nanotechnology. 2006. V. 17.
181. Мартыненко Ю. В., Нагель М. Ю. Образование развитого нанорельефа осаждаемых пленок // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 9–10.
182. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. — 2-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
183. Исаков В. В. Процессы самоорганизации при лазерной обработке многокомпонентных сплавов // Сборник научных трудов и инженерных разработок 7-й Специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М.: Изд-во ООО «Эксподизайн», 2006.
184. Голованев И. Н., Дубовой А. Н., Волгин А. А., Чеховой А. Н. Нанотехнологии самоорганизации для ракетно-космической техники // Сборник научных трудов и инженерных разработок 7-й Специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М.: Изд-во ООО «Эксподизайн», 2006.
185. Максимов А. И., Никифоров А. Ю., Сергеева И. Н., Титова Ю. В. Новый тип плазменно-растворных систем. Самоорганизация плазменных структур в растворе электролита // Тез. докл. IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (28 июня — 2 июля 2004 г., Плес). — Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2004.
186. Лоскутов А. Ю. Синергетика и нелинейная динамика: новые подходы к старым проблемам // <http://filosfak.ru/biblio/ лоскутов-а-ю-синергетика-и-нелинейная>.
187. Зайцев В. В. и др. Структуризация и самоорганизация в биокolloиде и жидкокристаллических системах // Сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике» (21–26 апреля 2003 г., Харьков). — Харьков: НИЦ «ХФТИ», 2003.
188. Симан Н. Нанотехнология и двойная спираль // В мире науки. Нанотехнологии. — 2004. — № 9.
189. Вилляреал Л. Вирус — существо или вещество? // В мире науки. Биотехнологии. — 2005. — № 3.

190. Росс Ф. Вирусная нанoeлектроника // В мире науки. Биотехнологии. — 2006. — № 9.
191. <http://ru.wikipedia.org/wiki/белки>.
192. Руденко А. П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. — М.: Изд-во МГУ, 1969.
193. Рапис Е. Белок и жизнь (Самоорганизация и симметрия наноструктур белка). — Иерусалим; М.: ЗЛ. Милта-ПКП ГИТ, 2002.
194. Рапис Е. Эволюционный аспект самоорганизации белка // ЖТФ. — 2008. — Т. 78. — Вып. 6.
195. Яшин А. А. Живая материя: Физика живого и эволюционных процессов. — М.: Изд-во ЛКИ, 2007.
196. Эрлих Г. Малые объекты — большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
197. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. — М.: Мир, 1990.
198. Руденко А. П. Критерии открытых систем, обеспечивающие процессы самоорганизации и прогрессивной эволюции // Синергетика. Труды семинара. — М.: Изд-во МГУ, 2004. — Т. 7.
199. Моисеев Н. Н. Алгоритмы развития. — М.: Наука, 1987.
200. Жабрев В. А. и др. Введение в нанотехнологию: учебн. пособ. — М.: Изд-во МИЭМ, 2007.
201. Вяткин Г. П., Бойтингер Е. М., Песин Л. А. Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. — Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1996.
202. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. — М.: Гос. науч. техн. изд-во хим. лит-ры, 1960.
203. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. — М.: Химия, 1973.
204. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
205. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. — Новосибирск: АН СССР, 1962.
206. Чуппина С. В. Синтез хлорированных полиорганосилоксанов как связующих температуроустойчивых защитных покрытий: автореф. дис. ... к. х. н. — СПб.: Изд-во ИХС РАН, 2000.
207. Панкратова Е. Т., Павлова С. В., Шелих Д. Ф. Хлорирование полидиметилсилоксана в присутствии олигоазинов // Высокомолекулярные соединения. — 1987. — Серия В. — Т. 29. — № 7.
208. Панкратова Е. Т., Чуппина С. В. Композиция для антикоррозионного покрытия. Пат. СССР № 1808000 // Изобретения. — 1993. — № 13.
209. Жабрев В. А. и др. Синтез порошков BaTiO_3 разной дисперсности путем обменных реакций в расплавах солей // Физика и химия стекла. — 2008. — Т. 34. — № 1.
210. Zhabrev V. A., Margolin V. I. Some questions in fractal nanotechnology // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 13.
211. Жабрев В. А. и др. Исследование особенностей фрактальных наноразмерных тонкопленочных структур // Сборник докладов 18-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и нанoeлектронике» (2–6 октября 2006 г., Харьков). — Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2006.

212. Встовский Г. В., Колмаков А. Г., Бунин И. Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. — Москва; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001.
213. Морозов А. Д. Введение в теорию фракталов. — Москва; Ижевск: Изд-во Института компьютерных исследований, 2002.
214. Иванова В. С., Баланкин А. С., Бунин И. К., Оксогоев А. А. Синергетика и фракталы в материаловедении. — М.: Наука, 1994.
215. Witten T. A., Sander L. M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. № 19.
216. Аммон Л. Ю., Жабрев В. А., Марголин В. И. Моделирование процесса синтеза фрактальных наноразмерных пленок для фрактальных антенн и устройств нанорадиоэлектроники // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. — 2009. — № 6.
217. Аммон Л. Ю. Моделирование процесса роста наночастиц методом ограниченной диффузии агрегации // Сборник трудов II Всероссийской школы семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (21–22 сентября 2009 г., Рязань). — Рязань: Изд-во РГРТУ, 2009.
218. Аммон Л. Ю., Марголин В. И. Моделирование роста наноразмерных пленок в вакуумных технологиях // *Вакуумная техника и технология*. — 2009. — Т. 19. — № 3.
219. Ролдугин В. И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // *Успехи химии*. — 2003. — Т. 72. — № 10.
220. Зеленый Л. М., Милованов А. В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // *УФН*. — 2004. — Т. 174. — № 8.
221. Ролдугин В. И. Свойства фрактальных дисперсных систем // *Успехи химии*. — 2003. — Т. 72. — № 11.
222. Анищенко В. С., Вадивасова Т. Е. Лекции по нелинейной динамике. — Саратов: Изд-во СГУ, 2010.
223. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М.: Мир, 2002.
224. Porod G. Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen // *Kolloid Z.* 1951. V. 124.
225. Porod G. Die röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen // *Kolloid Z.* 1952. V. 125.
226. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // *J. Appl. Crystallogr.* 1971. V. 4. № 1.
227. Ruland W. Density fluctuations in amorphous and semicrystalline polymers // *Pure and Appl. Chem.* 1977. V. 49.
228. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействия, свойства // *Успехи химии*. — 2001. — Т. 70.
229. Thompson A. H., Katz A. J., Krohn C. E. The microgeometry and transport properties of sedimentary rock // *Adv. Phys.* 1987. V. 36.
230. Жданов Г. С. О плавлении кристалла и законе Линдемана // *Кристаллография*. — 1981. — Т. 26. — № 6.
231. Павлов В. В. Затвердевание и его молекулярная модель. — М.: Наука, 1985.

232. Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P. Melting in semiconductor nanocrystals // Science. 1992.
233. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
234. Суздаlev И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: КомКнига, 2006.
235. Рехвиашвили С. Ш., Кишტიкова Е. В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // Письма в ЖТФ. — 2006. — Т. 32. — Вып. 10.
236. Макаров Г. Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизация // УФН. — 2008. — Т. 178. — № 4.
237. Кузнецов А. Н. Гомо- и гетероядерные связи на основе металлов 13–15 групп в кристаллических структурах неорганических соединений разной размерности: автореф. дис. ... д. х. н. — М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2009.
238. www.alhimik.ru/kunst/react08.html.
239. Девятых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. — М.: Наука, 2003.
240. Hall E. O. The deformation and aging of mild steel. II. Characteristics of the Luders deformation. Phys. Soc. (London) 1951. V. B64, part 9 (381B). The deformation and aging of mild steel. III. Discussion of results. Proc. Phys. Soc. (London). 1951. V. B64, part 9 (381B).
241. Petch N. J. The cleavage strength of polycrystals // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. № 1.
242. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
243. Воронов В. К., Подоплелов А. В., Сагдеев Р. З. Физика на переломе тысячелетий: физические основы нанотехнологий: учебник. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011.
244. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 1.
245. Родионов И. В., Бутовский К. Г. Теоретическое обоснование получения электрeтнeных биопокpытий на костных имплантатах путем их коронирования. Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Т. 1. Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Сборник докладов. — Харьков: ННЦ «ХФТИ»; ИПП «Контраст», 2006.
246. Баринoв С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. — 2010. — Т. 79. — № 1.
247. Баринoв С. М. Тенденции в разработке керамических и композиционных материалов на основе фосфатов кальция для медицины: переход на наноурoвень // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. — 2009. — Т. LIII. — № 2.
248. Liu W. T. Nanoparticles and their biological and environmental applications // Journ. Biosci. Bioengineering. 2006. V. 102.
249. Пальцев М. А., Киселев В. И., Свешников П. Г. Нанотехнологии в медицине // Вестник Российской академии наук. — 2009. — Т. 79. — № 7.
250. <http://www.biochip.ru>.
251. Ивков В. Г. Роль нанобиотехнологий в переходе к «экономике знаний» // Нанотехника. — 2007. — № 2 (10).
252. Каплун А. И. и др. Современная наномедицина // Нанотехника. — 2007. — № 2 (10).
253. <http://www.esf.org/publication/214Nanomedicine.pdf>.

254. Gregoriadis G. Engineering liposomes for drug delivery: progress and problems // *Trends Biotechnol.* 1995. V. 13.
255. Иванов Ю. Д., Ипатова О. М., Арчаков А. И. Нанобиотехнология в медицине // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
256. Арчаков А. И. Нанобиотехнология и наномедицина // Аналитический сборник «О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий». — М.: Издание Совета Федерации, 2006.
257. Белоус В. А., Заливадная И. В. Фотокаталитические покрытия на основе диоксида титана (обзор) // Сборник докладов Международного научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия на стеклах» (21–26 апреля 2003 г., Харьков). — Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2003.
258. Барачевский В. А. Фотохимические наносистемы для медицины и биологии // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
259. Звездина Н. Д., Мартынова Л. Е., Звездин К. А. Новые инструменты в медицине и биологии: использование магнитных наночастиц // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
260. Арсентьева И. П. и др. Аттестация наночастиц металлов, используемых в качестве биологически активных препаратов // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
261. Rosi N. L., Mirkin C. A. Nanostructures in biodiagnostics // *Chem. Rev.* 2005. V. 105.
262. Хлебцов Н. Г., Богатырев В. А., Дыкман Л. А., Хлебцов Б. Н. Плазмонно-резонансные наночастицы для биодиагностики и медицины // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
263. Юшков Б. Г., Брайнина Х. З., Ермаков А. Е. Белая книга по нанотехнологиям. Исследование стволовых клеток костного мозга. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
264. Вильямс Д. Ф., Роуф Р. Имплантаты в хирургии. — М.: Медицина, 1978.
265. Сладков А. М. Полисопряженные полимеры. — М.: Наука, 1989.
266. Новиков Н. Д. и др. sp1-Углерод и медицина. История, успехи и потенциальные возможности // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
267. Титов Л. Т., Ларионов П. М., Зайковский В. Н., Иванова А. С. Минеральные образования в органах кровообращения и их синтезированные аналоги по данным электронной микроскопии // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
268. Anderson H. C. Calcific diseases. A concept // *Arch Pathol Lab Med.* 1983. V. 107. № 7.
269. Иевлев В. М. и др. Синтез компактных пленочных наноструктур гидроксиапатита // Белая книга по нанотехнологиям. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008.
270. Менский М. Б. Квантовые измерения и декогеренция. Модели и феноменология / пер. с англ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
271. Малинецкий Г. Г., Митин Н. А., Науменко С. А. Нанобиология и синергетика. Проблемы и идеи // *Нанотехника*. — 2007. — № 2 (10).
272. Тодуа П. А. Метрология в нанотехнологии // *Российские нанотехнологии*. — 2007. — Т. 2. — № 1–2.
273. Гавриленко В. П. Стандартизационная база центров коллективного пользования в нанотехнологиях. Сборник научных трудов 6-й Международной специализированной выставки «ЛабораторияЭкспо-2008». — М.: Эксподизайн-Холдинг, 2008.
274. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / под ред. М. В. Ковальчука, П. А. Тодуа. — М.: Техносфера, 2009.
275. Ксенофонтов В. А., Саданов Е. В. Низкополевая ионная микроскопия // *ЖТФ*. — 2009. — Т. 79. — Вып. 4.

276. Жуков В. А., Калбитцер З. Преимущества использования в ионных микроскопах суперострых источников Xe^+ с полевой ионизацией газа // Микроэлектроника. — 2011. — Т. 40. — № 1.
277. <http://elementy.ru/news/430829>.
278. Schroer C. G. et al. Coherent X-ray diffraction imaging with nanofocused illumination // Physical Review Letters. 101. 090801 (2008).
279. Гелевер В. Д. Просвечивающий рентгеновский микроскоп наноразрешения // Наноиндустрия. — 2008. — № 3.
280. Гелевер В. Д. Разработка электронно-рентгеновского микроскопа для исследования наноструктурных объектов // Наноиндустрия. — 2008. — № 6.
281. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии / пер. с англ. — М.: Мир, 1985.
282. Fedina L., Gutakovskii A., Aseev A., Van Landuyt J. J. Vanhellemont invited chapter in the book: «Advances in situ electron microscopy». Kluwer International Academic Publishers. UK, 1997.
283. Mulvey T. Changes in direction for electron beam holography // European Microscopy and Analysis. 1994. V. 27.
284. Krakow W., Smith D. A. The determination of interfacial atomic structure by high resolution electron microscopy // Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy. Kyoto. 1986. V. 1.
285. Сторожев В. Б. и др. Получение наноразмерных частиц алюминия левитационно-струйным методом и исследование их распределения по размерам // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 3–4.
286. Бронштейн И. М., Фрайман Б. С. Вторичная электронная эмиссия. — М.: Наука, 1969.
287. Рыкалин Н. Н., Зуев И. В., Углов А. А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. — М.: Машиностроение, 1978.
288. <http://elmic.narod.ru/microscopy02.html>.
289. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. — М.: Мир, 1978.
290. Максимов Г. А., Николичев Д. Е., Канышина М. В. Определение концентрации Ge в эпитаксиальных пленках $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Si}$ методом Оже-спектроскопии. Описание лабораторной работы. — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2002.
291. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. — М.: Техносфера, 2006.
292. Рид С. Дж. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. — М.: Техносфера, 2008.
293. Кристал М. М., Ясников И. С. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ. — М.: Техносфера, 2009.
294. <http://www.csiro.au/services/LuminescenceSpectroscopy.html>.
295. Марголин В. И., Жабров В. А., Тупик В. А. Физические основы микроэлектроники: учебник для студ. высш. учеб. заведений. — М.: Академия, 2008.
296. Козлов И. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. — М.: Атомиздат, 1978.
297. Harris L. A. Auger-electron spectroscopy of transition metals // Phys. Rev. B 1. 1962.

298. Harris L. A. New fine structure in electron-excited Auger spectra from solid surfaces // J. Appl. Phys. 39. 1968.
299. http://www.nanoworld.org/english/museum_2.html.
300. Головин Ю. И. Нанотехнологическая революция стартовала // Природа. — 2004. — № 1.
301. <http://www.popmech.ru/article/711-tunnel-v-nanomir/>.
302. Гиваргизов Е. И. Кристаллические висеры и наноострия // Природа. — 2003. — № 11.
303. http://www.ci.ru/inform23_06/bezop.htm.
304. <http://www.abercade.ru/research/>
305. Гузовский Ю. Г., Либенсон М. Н., Марциновский Г. А. Особенности фотовозбуждения и нагрева поверхности в нанооптике // Известия РАН, сер. физ. — 1997. — Т. 61. — № 7.
306. <http://www.hseas.harvard.edu/capasso/publications.php>.
307. Осадько И. С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц // УФН. — 2010. — Т. 180. — № 1.
308. Дряхлушин В. Ф., Вейко В. П., Вознесенский Н. Б. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, изготовление и контроль параметров // Квант. электроника. — 2007. — 37 (2).
309. Панов В. И. Локальные методы диагностики наноструктур и систем пониженной размерности. Белая книга по нанотехнологиям. — М.: Изд-во ЛКИ, 2008.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Kalbitzer S. and Zhukov V. Resolution of the scanning helium microscope // The Open Applied Physics Journal. 2008. № 1.
- Sherby O. A. In superplastic forming of structural alloys. E. N. Paton, C. H. Hamilton (eds.). — New York: The Metall. Soc. of AIME. 1982.
- Бинниг Г., Рорер Г. Сканирующая туннельная микроскопия — от рождения к юности. Нобелевская лекция по физике. 1986 // УФН. — 1988. — Т. 154. — № 2.
- Айвазов А. А., Бодягин Н. В., Вихров С. П. Технология получения материалов с позиций теории систем // Электронная промышленность. — 1995. — № 4–5.
- Алесковский В. Б. Наноструктуры с химической точки зрения // Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем. — СПб.: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2002.
- Алферов Ж. И. Двойные гетероструктуры концепция и применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике // УФН. — 2002. — Т. 172. — № 9.
- Андриевский Р. А., Рогуля А. В. Наноструктурные материалы. — М.: Академия, 2005.
- Анищенко В. С., Вадивасова Т. Е., Астахов В. В. Нелинейная динамика хаотических и стохастических систем. — Саратов: Изд-во СГУ, 1999.
- Анищенко В. С. Знакомство с нелинейной динамикой: учеб. пособ. — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002.
- Антипов О. И., Неганов В. А., Потапов А. А. Детерминированный хаос и фракталы в дискретно-нелинейных системах / под ред. Ю. В. Гуляева, С. А. Никитова. — М.: Радиотехника, 2009.
- Апрелов С. А., Гайдуков Г. Н., Герасименко Н. Н., Медетов Н. А. Фрактальный анализ упорядоченности поверхностных микроструктур // Известия ВУЗов. Электроника. — 2005. — № 2.
- Арнольд В. И. Математическое понимание природы. Очерки удивительных физических явлений и их понимания математиками. — М.: Изд-во МЦМНО, 2009.
- Артюхов Е. Н. Общая теория систем. Самоорганизация, устойчивость, разнообразие, кризисы. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
- Балыкин В. И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур // УФН. — 2007. — Т. 177. — № 7.
- Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.
- Безносук С. А. и др. Законы и закономерности движения частиц в наномире // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2007. — Т. 4. — № 4.
- Белим С. В. Влияние упругих деформаций на критическое поведение трехмерных систем с эффектами дальнего действия // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 77. — № 10.
- Белотелов В. И. и др. Численное моделирование изображений наночастиц в ближнепольной сканирующей оптической микроскопии // ЖТФ. — 2003. — Т. 73. — № 1.

- Бестаев М. В., Жабров В. А., Марголин В. И., Арутюнянц А. А. Физико-химические и химико-технологические основы субмикронной технологии: учебн. пособ. — Владикавказ: Изд-во СОГУ, 2009.
- Бинги В. Н., Савин А. В. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы // УФН. — 2003. — Т. 173. — № 3.
- Бодягин И. В. и др. К природе невоспроизводимости структуры и свойств твердотельных материалов // Микроэлектроника. — 2002. — Т. 31. — № 4.
- Бойнович Л. Б. Дальнейшие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. — 2007. — Т. 76. — № 5.
- Брандон Л., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. — М.: Техносфера, 2006.
- Бутягин П. Ю. Химическая физика твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 2006.
- Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Эдиториал УРСС. — 2006. — (Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»).
- Важенин С. В., Безносюк С. А., Жуковский М. С., Жуковская Т. М. Корпоративная эволюция наночастиц в условиях сильной неравновесности конденсированных состояний // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2008. — Т. 5. — № 4.
- Валиев К. А., Кокин А. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность. — Москва; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004.
- Веснин В. К. Вторичная структура кристаллов — новое направление в науке о наноматериалах // Материалы 2-й Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» (13–16 марта 2007 года). — Новосибирск, 2007.
- Витязь П. А. Нанокристаллические алмазы и перспективы их использования // Наноструктурные материалы: получение и свойства. — Минск: НАНБ, 2000.
- Воронов В. К., Подоплелов А. В. Современная физика: Конденсированное состояние. — М.: КомКнига, 2008.
- Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности / пер. с англ. — М.: Мир, 1989.
- Герасименко Н. Н., Апрелов С. А. Фрактальные методы анализа степени упорядоченности наноструктур // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2. — № 1–2.
- Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. — М.: Машиностроение, 2007.
- Головин Ю. И. Наномир без формул. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
- Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. — Минск: УП «Технопринт», 2004.
- Гриднев С. А. и др. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
- Гринченко В. Т., Мацыпура В. Т., Снарский А. А. Введение в нелинейную динамику. Хаос и фракталы. — 2-е изд. — М.: Изд-во ЛКИ, 2007.
- Данилов Ю. А. Лекции по нелинейной динамике. Элементарное введение. — 2-е изд., испр. — 2006.
- Денисов А. В., Першина М. Ю., Горностаев Д. А. К вопросу о повторяемости результатов измерений в зондовой сканирующей туннельной микроскопии // Нанотехника. — 2010. — № 2.
- Деффейс К., Деффейс С. Удивительные наноструктуры / пер с англ. под ред. Л. Н. Патрикеева. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.

- Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении: сборник // под ред. С. Амелинкса. — М.: Металлургия, 1984.
- Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанoeлектроники: учеб. пособ. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000.
- Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / под. ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
- Елюхина О. В., Соколовский Г. С., Кучинский В. И., Елюхин В. А. Самоорганизация Zn и Te в MgS // Письма в ЖТФ. — 2006. — Т. 32. — № 18.
- Жабров В. А., Марголин В. И., Аммон Л. Ю., Чуппина С. В. Роль наночастиц в химии наноразмерного состояния // Нанотехнологии. Экология. Производство. — 2010. — № 3.
- Жабров В. А., Марголин В. И., Мошников В. А. Основы субмикронной технологии: учеб. пособ. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2001.
- Жабров В. А., Марголин В. И. Проблемы нанoобразования как зеркало общих проблем высшего образования России // Нанотехнологии. Экология. Производство. — 2009. — № 2.
- Жабров В. А., Марголин В. И., Павельев В. С. Введение в нанотехнологию: учеб. пособ. — Самара: Изд-во Самарского государственного аэрокосмического университета им. С. П. Королева, 2007.
- Зенгуил Э. Физика поверхности / пер. с англ. — М.: Мир, 1990.
- Золотухин И. В. Фракталы в физике твердого тела // СОЖ. — 1998. — № 7.
- Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения: учебн. пособ. — Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2000.
- Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: учебн. пособ. — М.: Эдиториал УРСС, 2010.
- Иванова В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М.: Сайнс-Пресс, 2005.
- Игнатов А. Н. и др. Классическая электроника и нанoeлектроника. — М.: Эдиториал УРСС, 2009.
- Научные основы нанотехнологий и новые приборы / под ред. Р. У. Келсалл, А. У. Хэмли, М. Геогеган; пер. с англ. — М.: ИД «Интеллект», 2011.
- Клеман М., Лаврентович О. Д. Основы физики частично упорядоченных сред. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
- Койфман О. И., Светцов О. И. О проблемах подготовки специалистов в области нанотехнологий // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52. — № 8.
- Крылов П. Н., Лебедева А. А. Эффект «дальнодействия» и расширенная необратимая термодинамика // Вестник Удмуртского университета. Физика. — 2006. — № 4.
- Крысанов Е. Ю., Павлов Д. С., Демидова Т. Б., Дгебуадзе Ю. Ю. Наночастицы в живой природе: что нам об этом известно // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 2. — № 7.
- Кузнецов Б. Г. Развитие физических идей от Галилея до Эйнштейна в свете современной науки. — 3-е изд. — М.: Эдиториал УРСС, 2010.
- Лебедев-Степанов П. В. и др. Моделирование самосборки ансамблей микро- и наночастиц в испаряющейся микрокапле раствора // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. — № 1–2.
- Летникова А. В. Теория фракталов и скейлинг / под ред. А. А. Потапова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

- Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // СОЖ. — 1996. — Т. 2. — № 10.
- Либенсон М. Н. Преодоление дифракционного предела в оптике // СОЖ. — 2000. — Т. 6. — № 3.
- Лукьянов Г. Н. Методы исследований систем с детерминированным хаосом: учебн. пособ. — СПб.: Изд-во СПбГИТМО (ТУ), 1997.
- Макаров В. И. Философия самоорганизации. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
- Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б., Подлазов А. В. Нелинейная динамика: Подходы, результаты, надежды. — М.: КомКнига, 2006.
- Мансури Г. А. Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне. — М.: Научный мир, 2008.
- Марголин В. И., Тупик В. А. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация: учебн. пособ. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2000.
- Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
- Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М.: Техносфера, 2004.
- Мишина Е. Д. и др. Методы получения и исследования наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям / под ред. А. С. Сигова. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
- Мэттьюз Ф., Роллингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. — М.: Техносфера, 2004.
- Нанолечения. Концепции доставки лекарств в нанонауке / под ред. А. Лампрехт. — М.: Научный мир, 2010.
- Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год: сборник / под ред. П. П. Мальцева. — М.: Техносфера, 2006.
- Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливиатоса. — М.: Мир, 2002.
- Неволин В. К. Квантовая физика и нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2011.
- Неволин В. К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии. — М.: Техносфера, 2000.
- Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. — М.: Техносфера, 2005.
- Нестеров М. М., Трифанов В. Н. Фундаментальные ограничения сигналов волновой природы // Научное приборостроение. — 2001. — Т. 11. — № 2.
- Новое в синергетике: Взгляд в третье тысячелетие: сборник статей / под ред. Г. Г. Малинецкого. — М.: Наука, 2002.
- Оболенинский С. В., Скупов В. Д. Эффект дальнего действия при радиационных воздействиях на полупроводниковые структуры с внутренними границами раздела // Поверхность, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 5.
- Олемской А. И., Кацнельсон А. А. Синергетика конденсированной среды. — М.: Эдиториал УРСС, 2003.
- Османов О. М. Наглядное моделирование фрактальных структур // УФН. — 1995. — Т. 165. — № 9.
- Оура К. и др. Введение в физику поверхности. — М.: Наука, 2006.
- Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Часть II. Самоорганизующиеся молекулы // СОЖ. — 1997. — № 9.
- Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000.
- Потапов А. А. Необратимые процессы в природе и технике / под ред. В. С. Горелика, А. Н. Морозова. — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — Вып. II.

- Потапов А. А. Фракталы и хаос как основа новых прорывных технологий в современных радиосистемах. Дополнение к кн.: Кроновер Р. Фракталы и хаос в динамических системах. — М.: Техносфера, 2006.
- Потапов А. А., Гильмутдинов А. Х., Ушаков П. А. Фрактальные элементы и радиосистемы: Физические аспекты / под ред. А. А. Потапова. — М.: Радиотехника, 2009.
- Потапов А. А. Научные основы нанотехнологии // Нанотехника. — 2009. — № 1.
- Пригожин И., Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. — М.: Эдиториал УРСС, 1979.
- Пригожин И., Стенгерс И. Время, хаос, квант. К решению парадокса времени / пер с англ. под ред. В. И. Аршинова. — 7-е изд. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
- Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой / пер. с англ.; общ. ред. В. И. Аршинова, Ю. Л. Климонтовича и Ю. В. Сачкова. — М.: Прогресс, 1986.
- Рамбиди Н. Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007.
- Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. — 2007. — Т. 76. — № 5.
- Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. — М.: Nanotechnology News Network, 2005.
- Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Наноматериалы. Монография на основе расширенных пленарных докладов XII Международной конференции «Высокие технологии в промышленности России». — М.: Изд-во ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2006.
- Синергетика: Исследования и технологии / под ред. Г. Г. Малинецкого. — М.: Эдиториал УРСС, 2007.
- Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. — М.: Наука, 1991.
- Смирнов В. М. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства: учебн. пособ. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. гос. ун-та, 1996.
- Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения. — М.: Наука, 1986.
- Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии: учебн. пособ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
- Тетельбаум Д. И. Дальнейшее влияние облучения светом на микротвердость металлов в слоисто-гетерогенных системах // Письма в ЖТФ. — 2004. — Т. 30. — № 11.
- Тетельбаум Д. И. Эффект дальнего действия в кремнии при световом облучении // Известия ВУЗов. Физика. — 2002. — № 1.
- Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. — М.: Наука, 1983.
- Томашпольский Ю. А. Аналитическая вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. — М.: Научный мир, 2006.
- Томилин В. И. Физико-химические основы технологии электронных средств: учебник для студ. высш. учебн. заведений. — М.: Изд. центр «Академия», 2010.
- Третьяков Ю. Д. Дендриты, фракталы и материалы // СОЖ. — 1998. — № 11.
- Третьяков Ю. Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
- Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Уроки зарубежного нанобума // Вестник Российской академии наук. — 2009. — Т. 79. — № 1.

- Тупик В. А. Технология и организация производства радиоэлектронной аппаратуры: учебн. пособ. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005.
- Тушинский Л. И., Плохов А. В., Токарев А. О., Синдеев В. И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. — М.: Мир, 2004.
- Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. В. М. Бузника. — Томск: Изд-во НТЛ, 2009.
- Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991.
- Фиговский О. Л., Ушеренко С. М. Композиционные наноматериалы, подготовленные методом СГП: физика явления сверхглубокого проникания // Нанотехника. — 2009. — № 3.
- Физико-химия дисперсных систем / под ред. И. В. Тананаева. — М.: Наука, 1987.
- Ханник Р. Наноструктурные материалы / пер. с англ. — М.: Техносфера, 2009.
- Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века. — М.: Техносфера, 2003.
- Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем: сборник научных трудов / под ред. А. А. Малыгина. — СПб.: РИО СПбГТИ (ТУ). — 2002.
- Чайкина М. В. Самоорганизация структуры твердых тел при интенсивных механических воздействиях на примере индентирования монокристаллов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2010. — Т. 7. — № 2.
- Чернявский Д. С. Синергетика и информация. — М.: Наука, 2001.
- Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем: учебн. пособ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
- Шпак А. П., Шилов В. В., Шилова О. А., Куницкий Ю. А. Диагностика наносистем, многоуровневые фрактальные наноструктуры (Часть II). — Киев: Академперіодика, 2004.
- Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005.
- Шрёдингер Э. Мой взгляд на мир. — М.: КомКнига, 2005.
- Щука А. А. Нанoeлектроника: учебн. пособ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
- Яровой В. В. Эволюция от А до Я. В 2 ч. Ч. 1. Этапы эволюции органических соединений. Ч. 2. Вынужденная симметрия биологических систем. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2005.

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Кузнецов Николай Тимофеевич
Новоторцев Владимир Михайлович
Жабрев Валентин Александрович
Марголин Владимир Игоревич

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Учебник

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *С. Ф. Селиверстова*

Художник *И. Е. Марев*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *С. А. Янковая*

Подписано к использованию 24.10.16.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Николай Тимофеевич Кузнецов – доктор химических наук, действительный член РАН. Лауреат Государственной премии Российской Федерации, премии Правительства РФ, премии Президента РФ в области образования, премии им. Л. А. Чугаева РАН, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, Почетный профессор МИТХТ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д. И. Менделеева, Почетный доктор Ростовского госуниверситета, награжден Золотой медалью им. Н.С. Курнакова РАН.

Владимир Михайлович Новоторцев – доктор химических наук, действительный член РАН. Директор Института общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова. Председатель Экспертного совета по неорганической химии ВАК, Лауреат Государственной премии РФ, Лауреат премии им. Л. А. Чугаева РАН.

Валентин Александрович Жабрев – доктор химических наук, член-корреспондент РАН. Заведующий кафедрой технологии стекла и общей технологии силикатов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Владимир Игоревич Марголин – доктор технических наук, профессор кафедры микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». Действительный член Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова.