

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Научно-образовательный центр по нанотехнологиям**

межфакультетский курс лекций

# **«Фундаментальные основы нанотехнологий»**

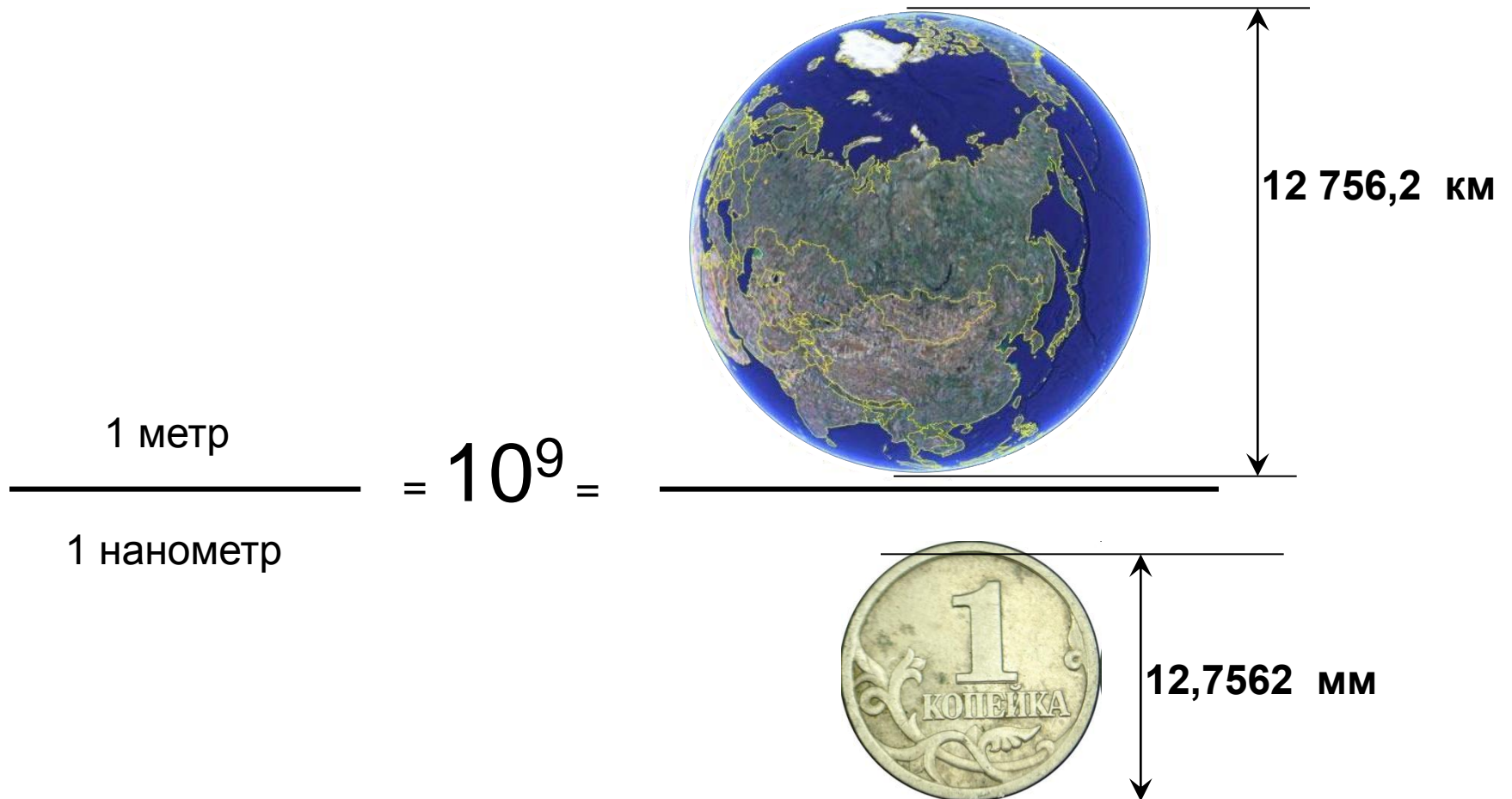
**Лекция 1**: Особенности физических взаимодействий на наномасштабах.

**Образцов Александр Николаевич**

профессор, Физический факультет МГУ

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

Ж.И. Алферов. «Микросистемная техника» №8, 2003, стр. 3 – 13



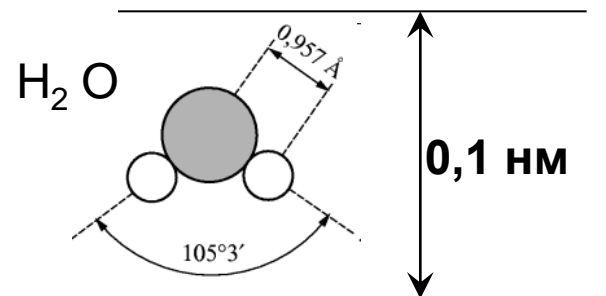
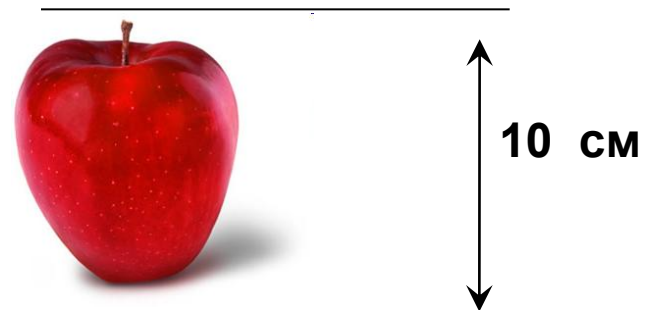
«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу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

Ж.И. Алферов. «Микросистемная техника» №8, 2003, стр. 3 – 13

Линейный размер структурных единиц наноматериалов изменяется в пределах примерно от 1 до 1000 атомных (молекулярных) слоев.

Объем – от  $10^6$  до  $10^9$  атомов (молекул).

$$\frac{1 \text{ метр}}{1 \text{ нанометр}} = 10^9 =$$



Отнесение к нанотехнологиям (наноматериалам, нанонаукам) отражает пространственный масштаб рассматриваемых явлений, процессов, структурированности (неоднородности) вещества.

$10^6\text{м}=1\text{Мм}$ ;  $10^9\text{м}=1\text{Гм}$ ;  $10^{12}\text{м}=1\text{Тм}$ ;  $10^{15}\text{м}=1\text{Пм}$ ;  $10^{18}\text{м}=1\text{Эм}$ ;

$10^3\text{м}=1\text{км}$

1м

$10^{-1}\text{м}=1\text{дм}$

$10^{-2}\text{м}=1\text{см}$

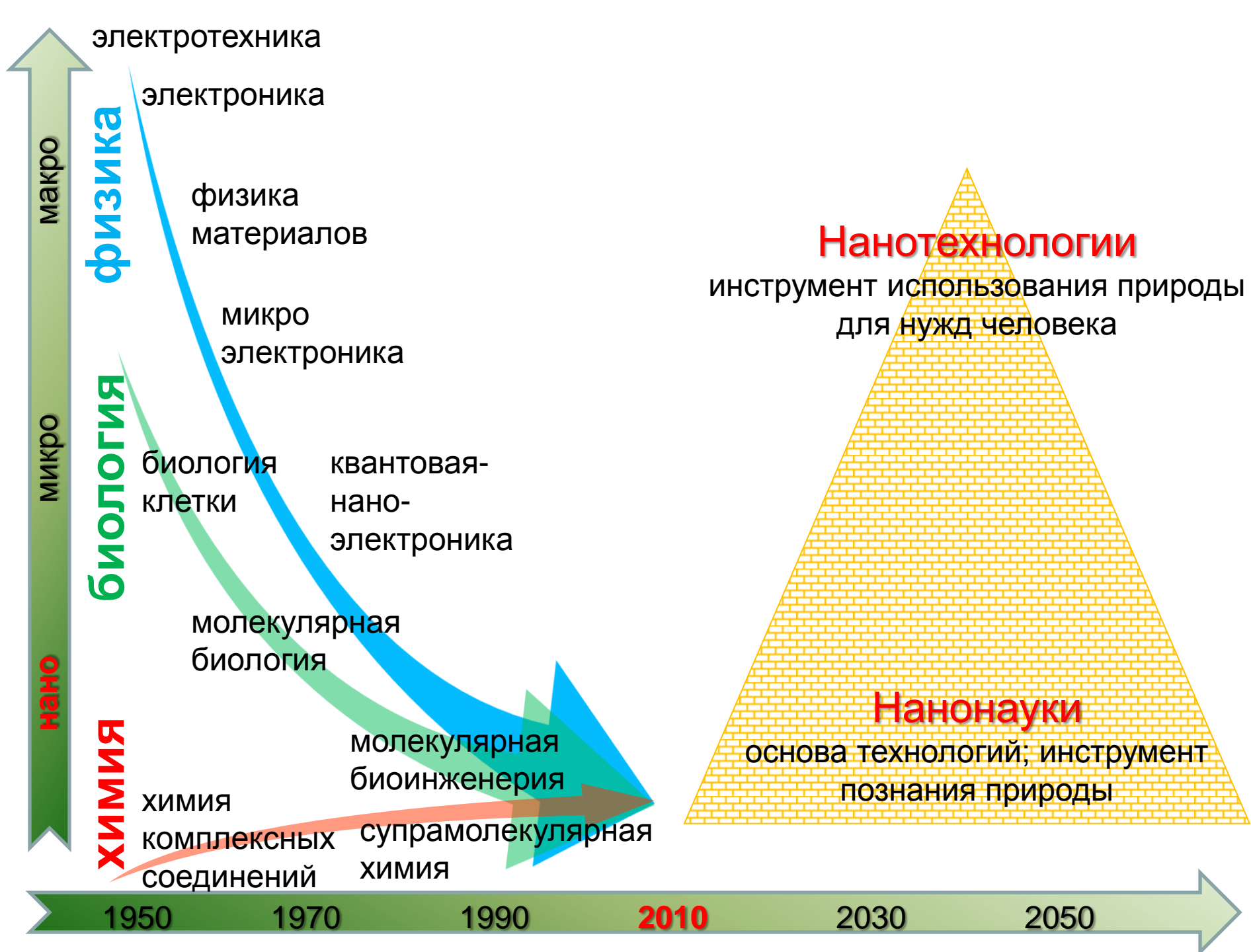
$10^{-3}\text{м}=1\text{мм}$

$10^{-6}\text{м}=1\text{мкм}$

$10^{-9}\text{м}=1\text{нм}$

$10^{-21}\text{м}=1\text{зм}$  ;  $10^{-18}\text{м}=1\text{ам}$ ;  $10^{-15}\text{м}=1\text{фм}$ ;  $10^{-12}\text{м}=1\text{пм}$

Отнесение к нанотехнологиям (наноматериалам, нанонаукам) подразумевает наличие качественных особенностей в закономерностях, определяющих протекание явлений и процессов и отсутствующих при других характерных масштабах.



## Особенности физических взаимодействий на наномасштабах

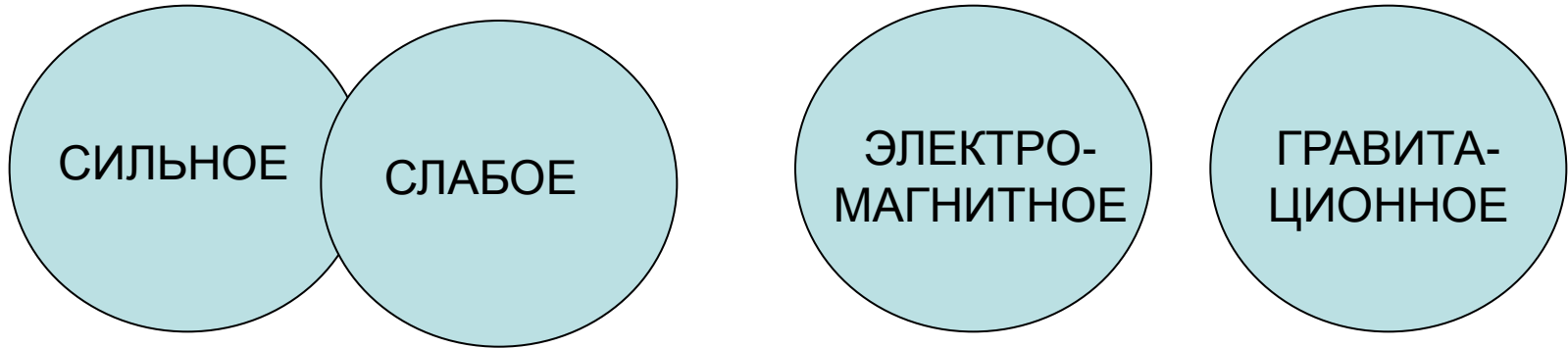
СИЛЬНОЕ

СЛАБОЕ

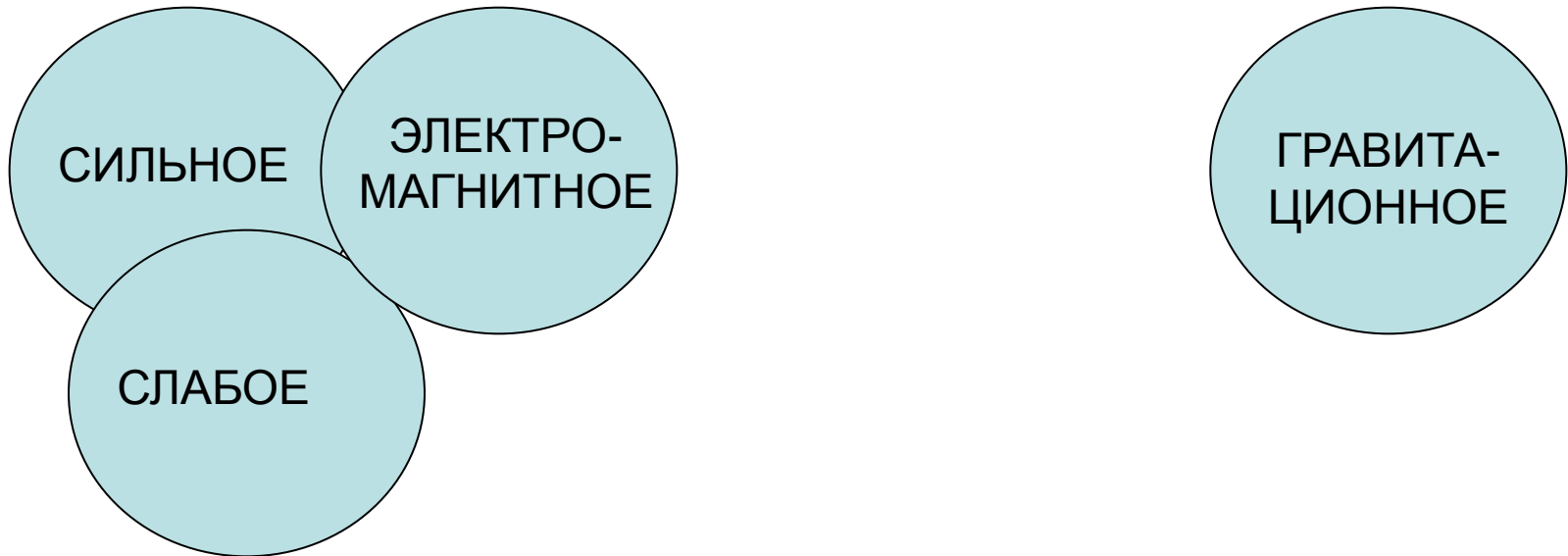
ЭЛЕКТРО-  
МАГНИТНОЕ

ГРАВИТА-  
ЦИОННОЕ

## Особенности физических взаимодействий на наномасштабах



## Особенности физических взаимодействий на наномасштабах





## ЭЛЕКТРОСТАТИКА

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{R^2}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$$

$$\epsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12} \frac{\text{Кл}^2}{\text{н} \cdot \text{м}^2}$$

$$F_E = q_2 E$$

$$E = k \cdot \frac{q_1}{R^2}$$

## ГРАВИТАЦИЯ

$$F = G \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{R^2}$$

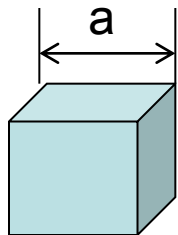
$$G = -6,673 \times 10^{-11} \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}^2}$$

$$F_T = mg$$

$$g = G \frac{M_3}{R_3^2} = 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$$

Роль объема и поверхности в физических свойствах наноразмерных объектов.

$$F_T = mg$$



$$a = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м}$$

$$V = a^3 = 10^{-24} \text{ м}^3$$

$$m = \rho V = 7874 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3 = 7,874 \times 10^{-21} \text{ кг}$$

$$F_T \approx 8 \times 10^{-20} \text{ Н}$$

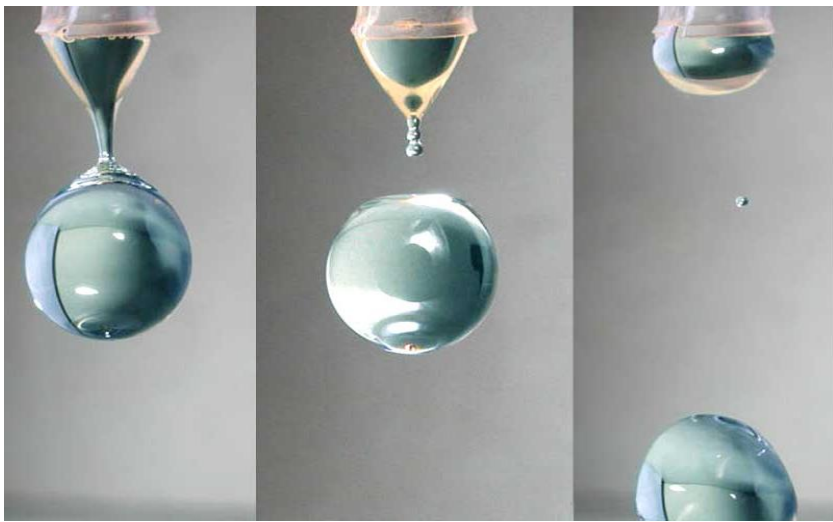
$$F_E = q_2 E \quad q_2 = e = 1,602217646 \times 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$E \approx \frac{8 \times 10^{-20}}{1,6 \times 10^{-19}} = 0,5 \frac{\text{В}}{\text{м}}$$



В большинстве случаев гравитационное взаимодействие пренебрежимо мало по сравнению с электромагнитным.

$$E \approx \frac{1,5}{0,05} = 30 \frac{\text{В}}{\text{м}}$$



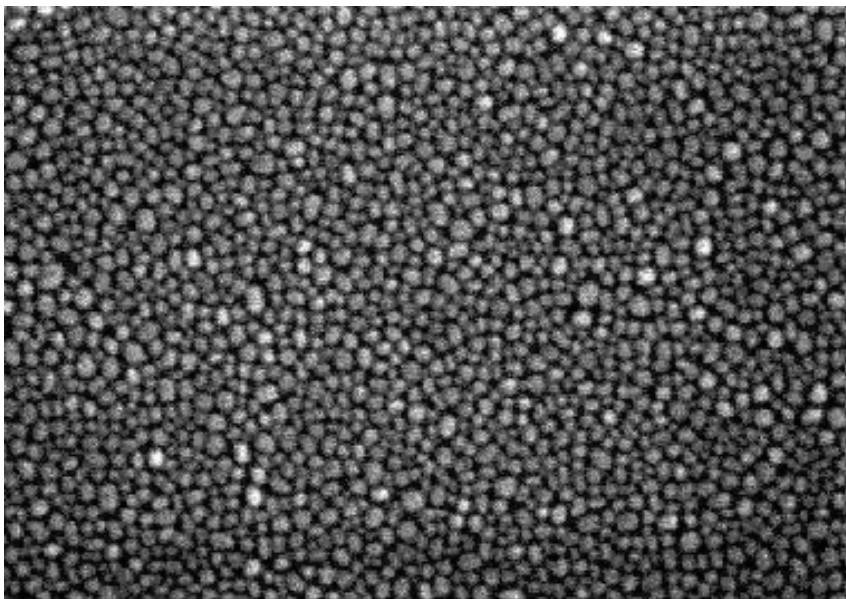
$$\Gamma = \frac{\text{Гравитация}}{\text{Пов. натяжение}} = \frac{\rho g (4\pi r^3 / 3)}{\sigma (2\pi r)} = \frac{2\rho g r^2}{3\sigma}$$

$$\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3, \sigma = 78 \times 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

$$r = 1 \text{ м} \Rightarrow \Gamma \approx 8,5 \times 10^4$$

$$r = 1 \text{ мм} \Rightarrow \Gamma \approx 8,5 \times 10^{-2}$$

$$r = 1 \text{ нм} \Rightarrow \Gamma \approx 8,5 \times 10^{-14}$$



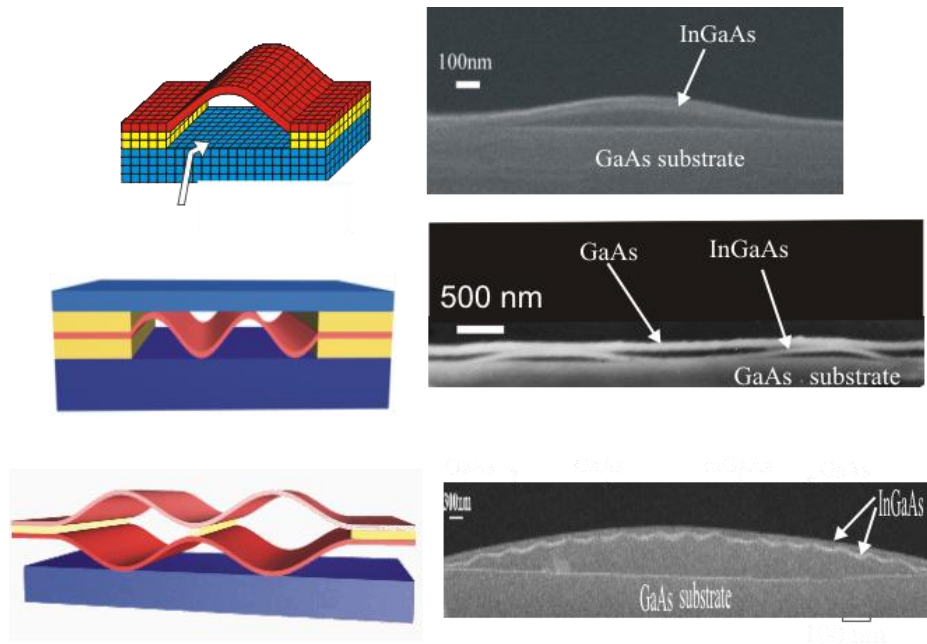
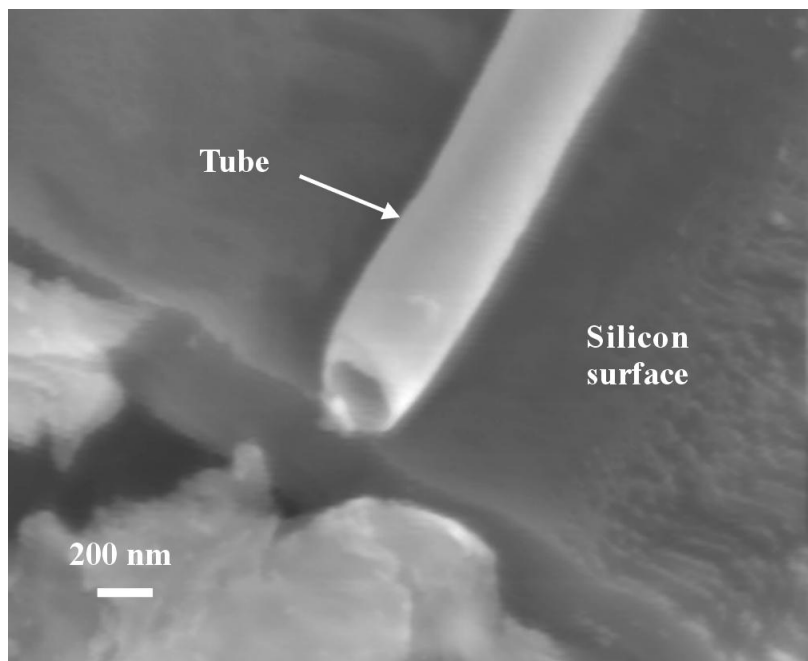
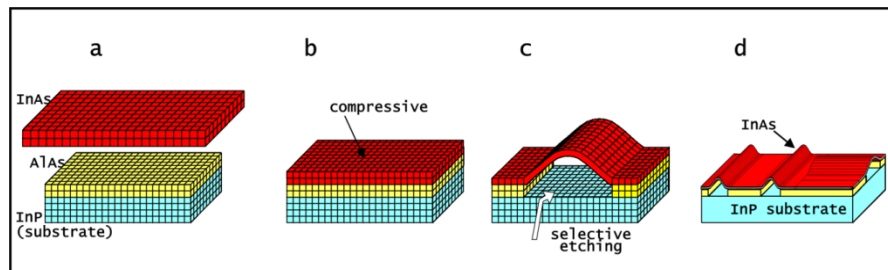
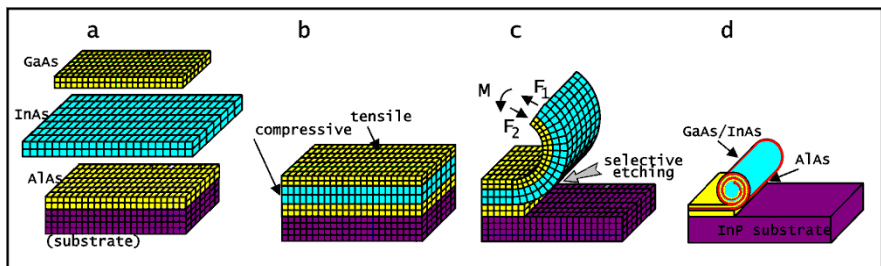
— 200 nm

Общее свойство тонких пленок –  
гранулярная структура.

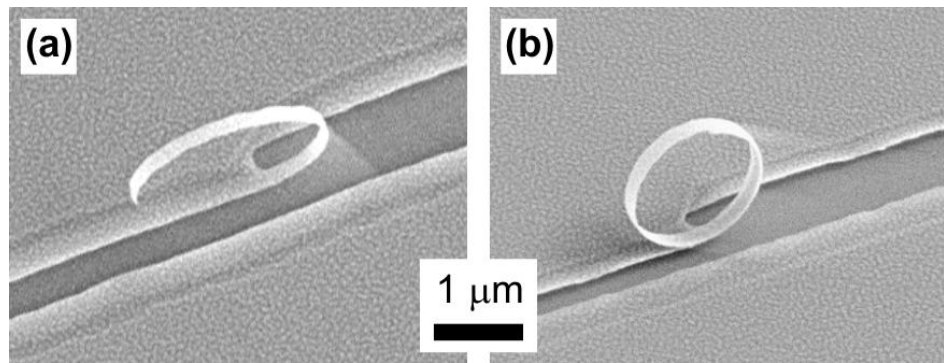
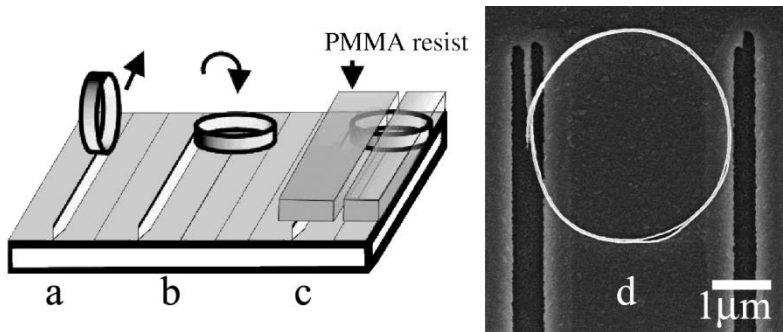
Тонкие однородные пленки могут  
быть получены за счет  
взаимодействия материала пленки  
с подложкой -эпитаксиальный рост.

# Метод Принца (Виктор Яковлевич Принц, Институт физики полупроводников СО РАН)

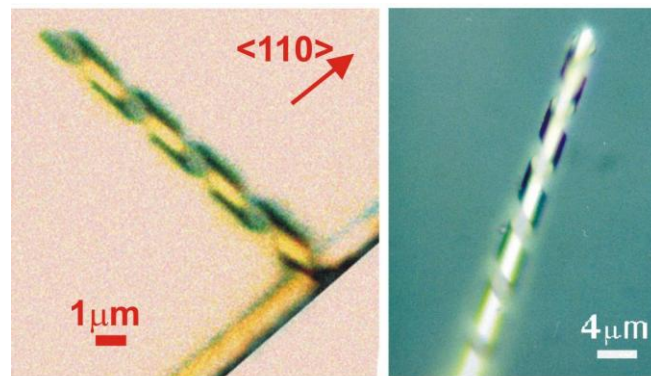
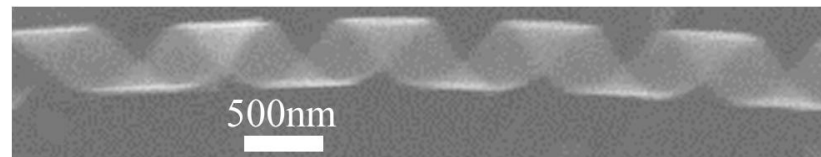
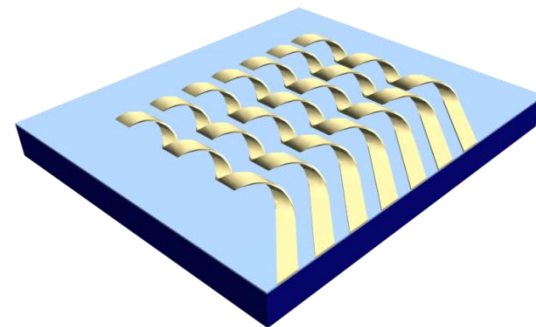
Схема создания наноструктур из многослойных пленок путем химического травления «жертвенного» слоя.



# Формирование кольцевых и спиральных структур



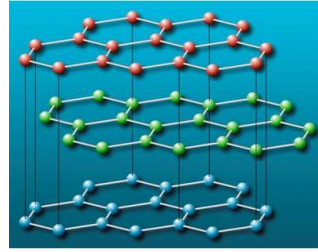
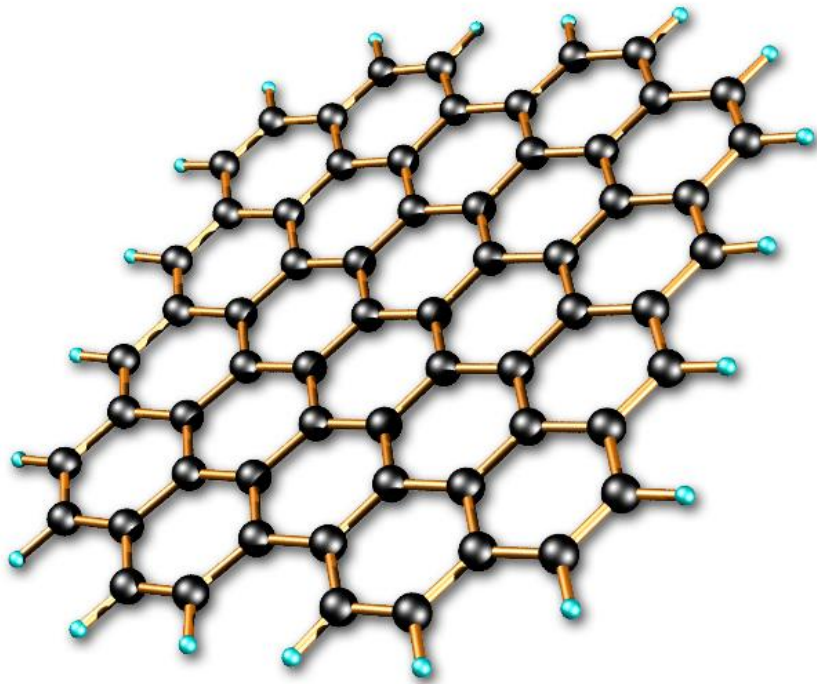
а) гибридное SiGe/Si/Cr кольцо, б) кольцо после удаления Cr



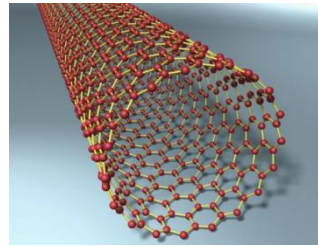
Спираль диаметром 7 нм



Графен (graphene) – моноатомный слой углерода



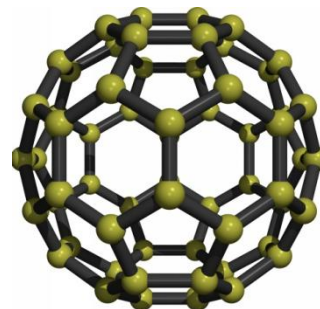
Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



Углеродные нанотрубки – слои графена в виде цилиндров.

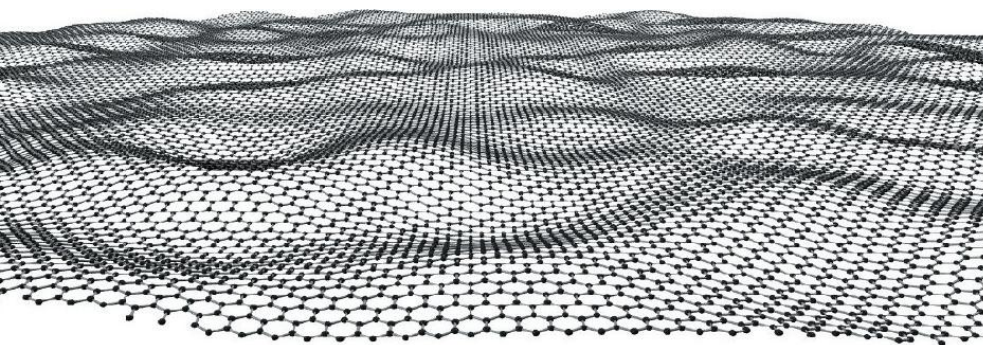


Углеродные наноконусы – слои графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.

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



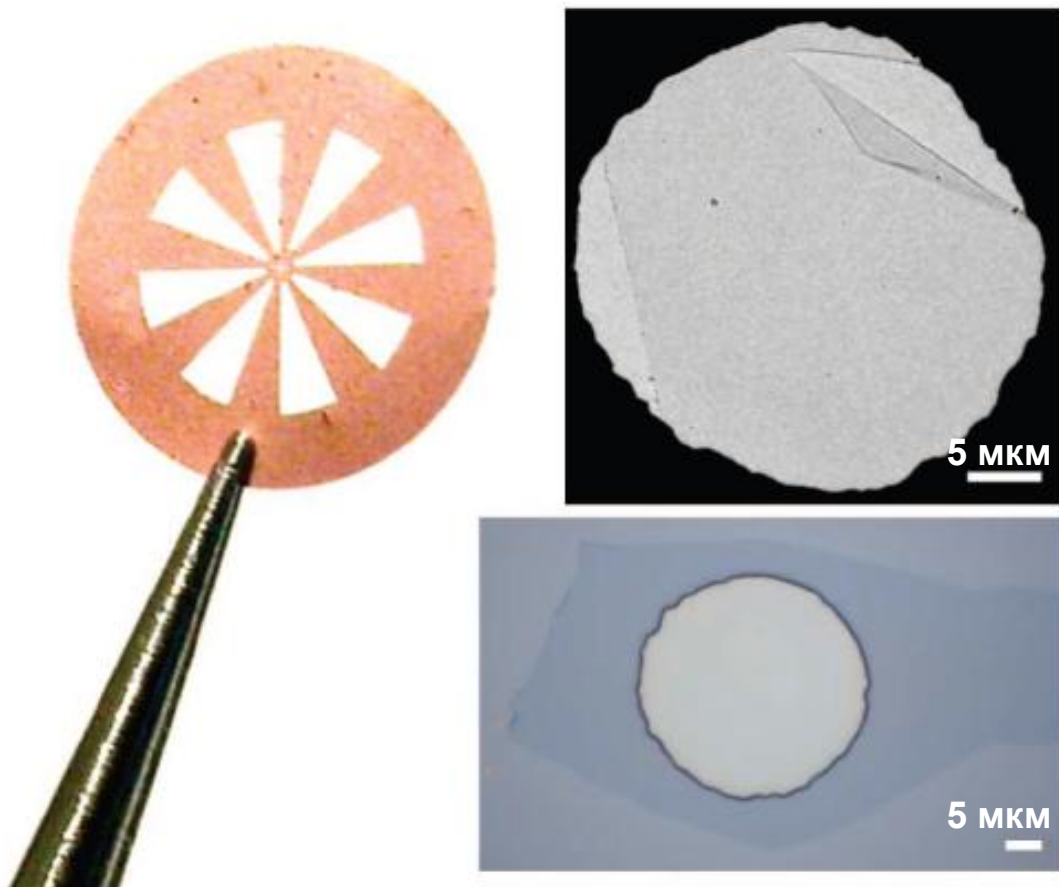
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

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

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

Толщина плоского слоя = 0,35 нм.

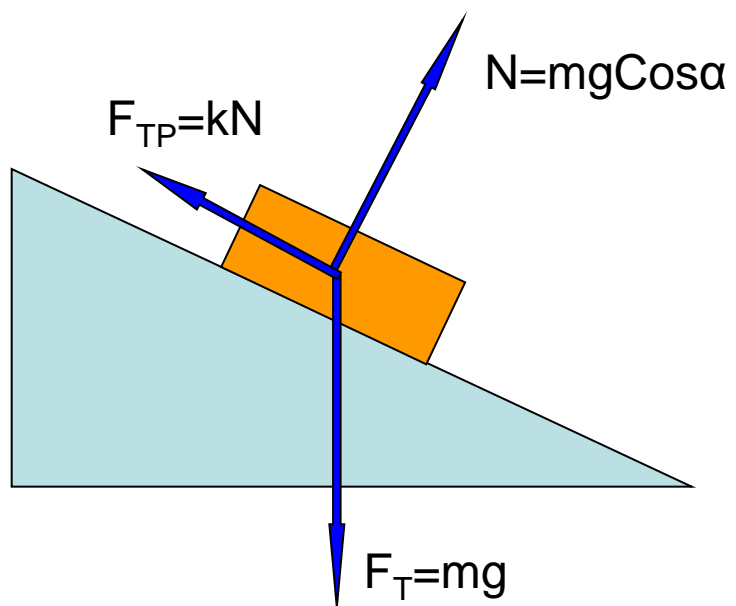
Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.



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

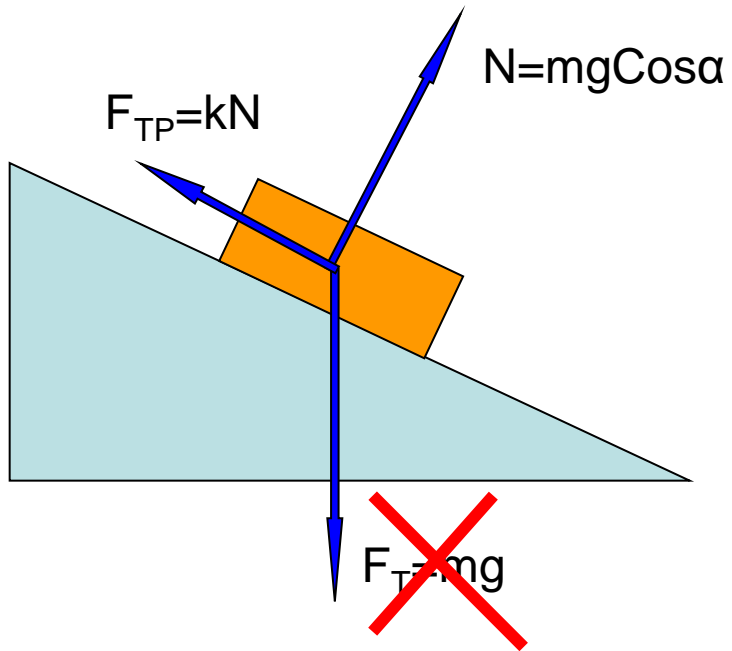
При отношении поперечных размеров к толщине  $10^5 \dots 10^7$  моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, многократно превышающей его собственный вес.

Сила трения в наномире.

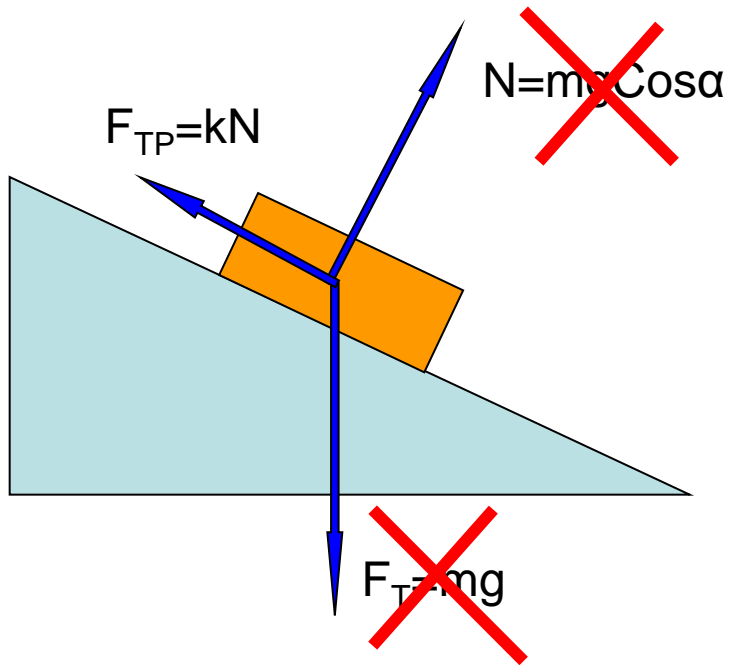




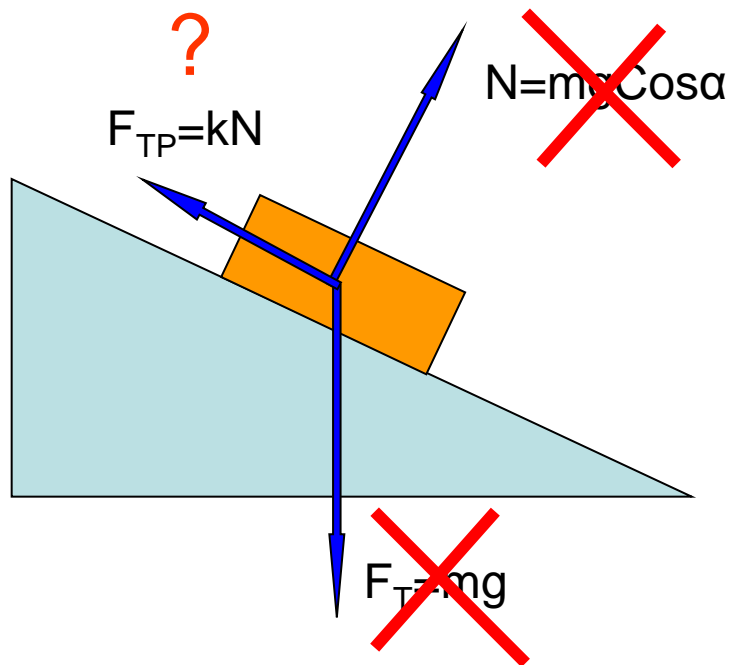
Сила трения в наномире.



Сила трения в наномире.

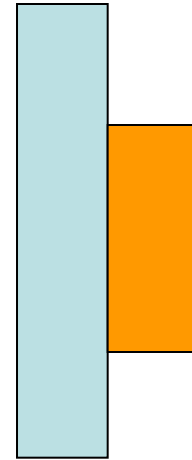
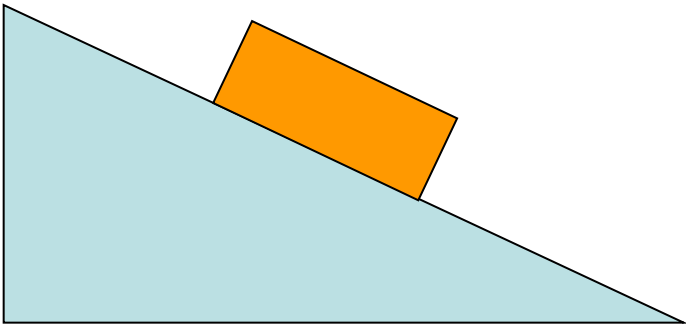


Сила трения в наномире.



## Сила трения в наномире.

$$F_{\text{ТРЕНИЯ}} = F_{\text{ПОКОЯ}}$$

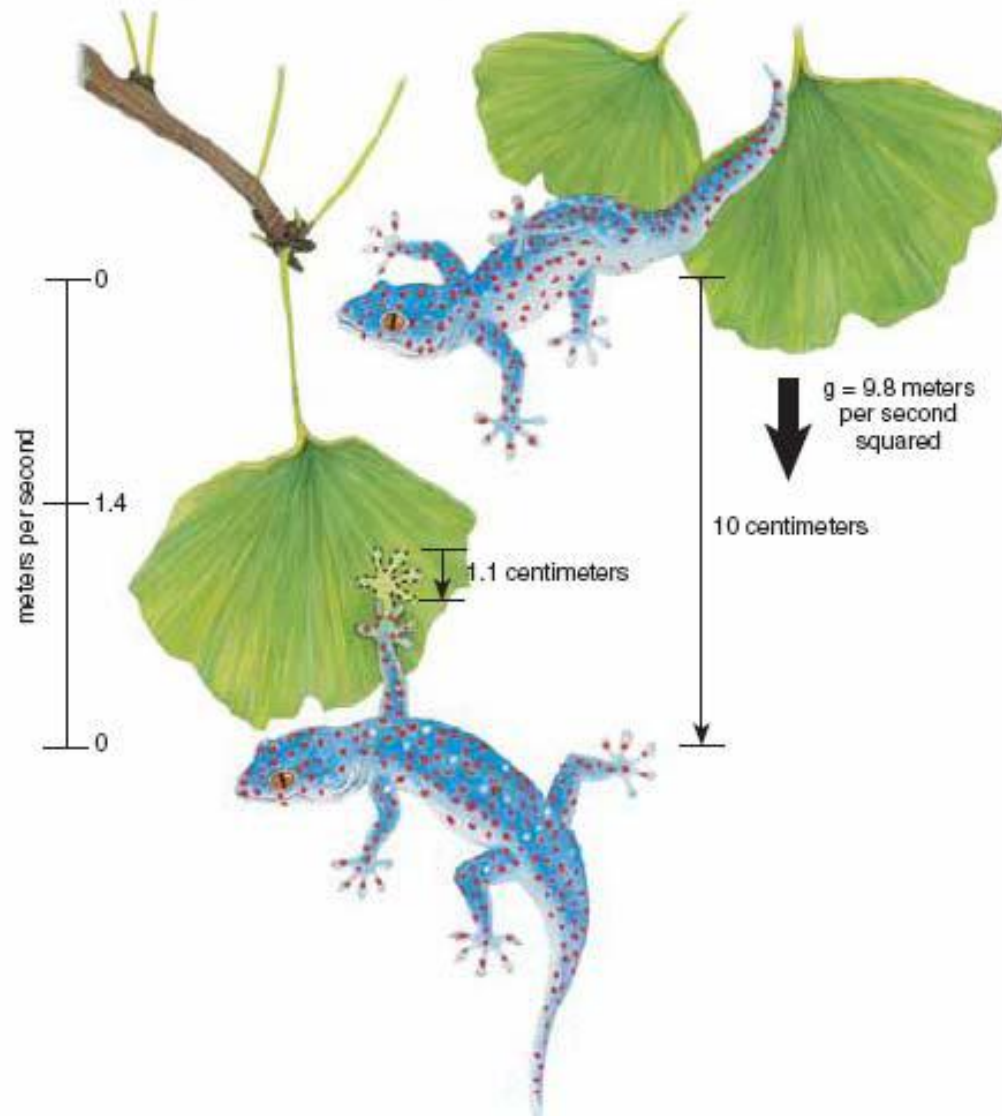


Площадь соприкасающихся поверхностей определяет величину их взаимодействия (силы трения).

## Эффект геккона.



- прикрепляется и открепляется пальцами за время в несколько миллисекунд к почти любой поверхности (исключение - тефлон);
- перемещается по шероховатым и гладким поверхностям с любой пространственной ориентацией;
- способность к зацеплению не изменяется со временем и под действием загрязняющих материалов;
- пальцы не склеиваются друг с другом и обладают способностью к самоочистке;
- лапа отсоединяется от поверхности без приложения видимых усилий;
- двумя передними лапами ящерица геккон, имея собственный вес около 50 г, может удерживать вес более 2 кг.



[K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124]

Строение лап геккона ([K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124] )

**МАКРО**



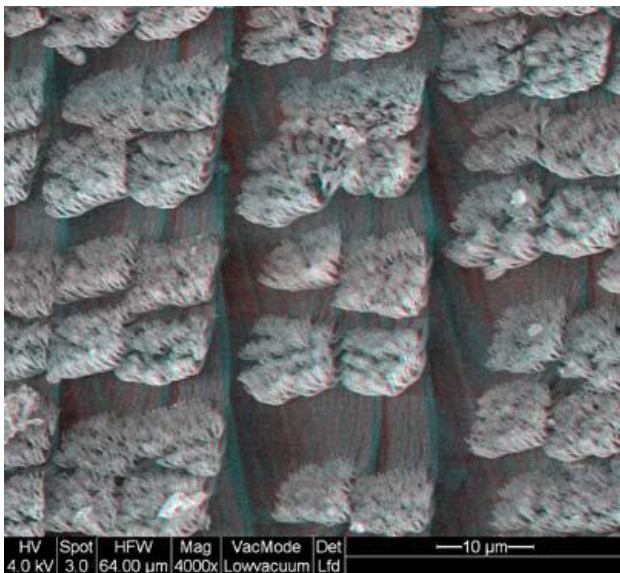
**МЕЗО**



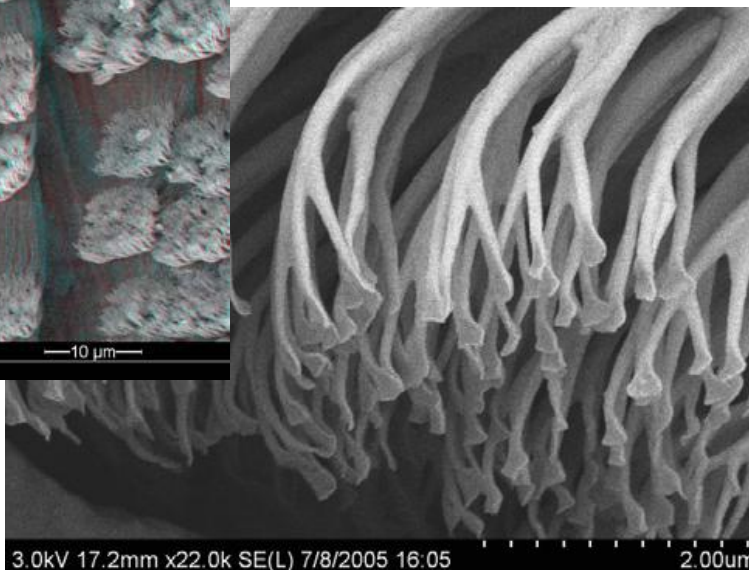
**МИКРО**



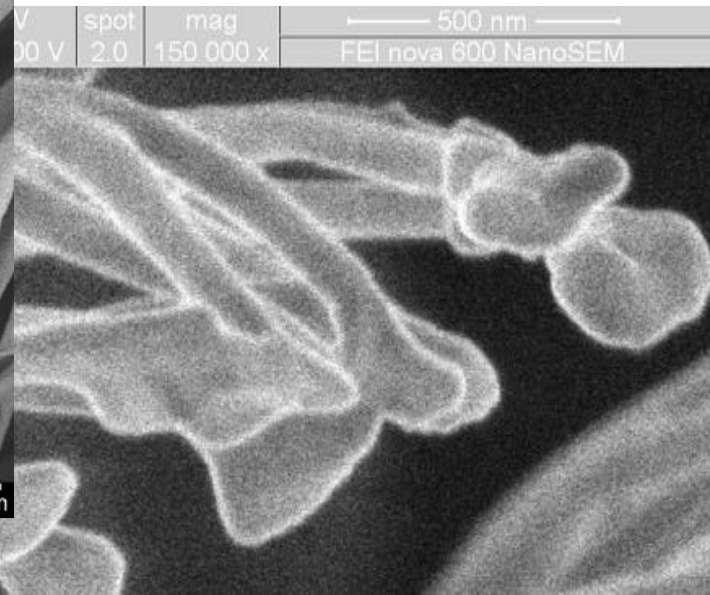
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**



**НАНО**





Измерения, проведенные для отдельной щетинки на пальце ящерицы показали, что для преодоления ее адгезии к поверхности необходимо приложить усилие в **200 мкН**.

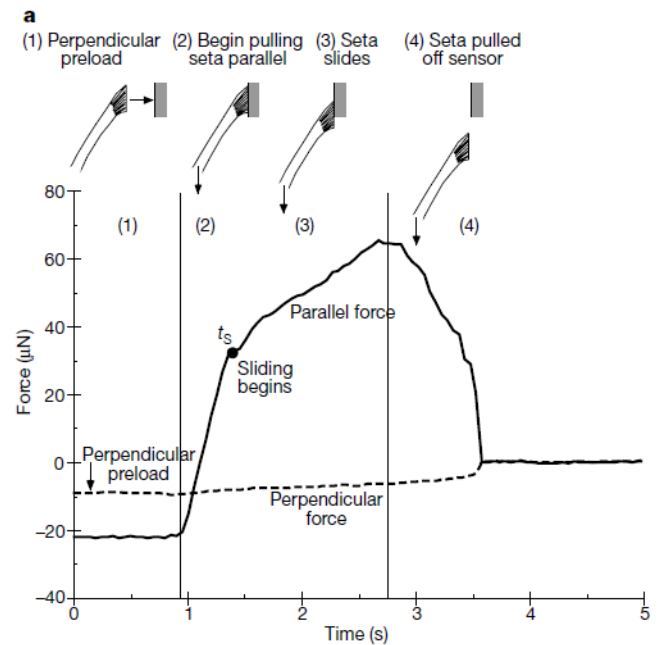
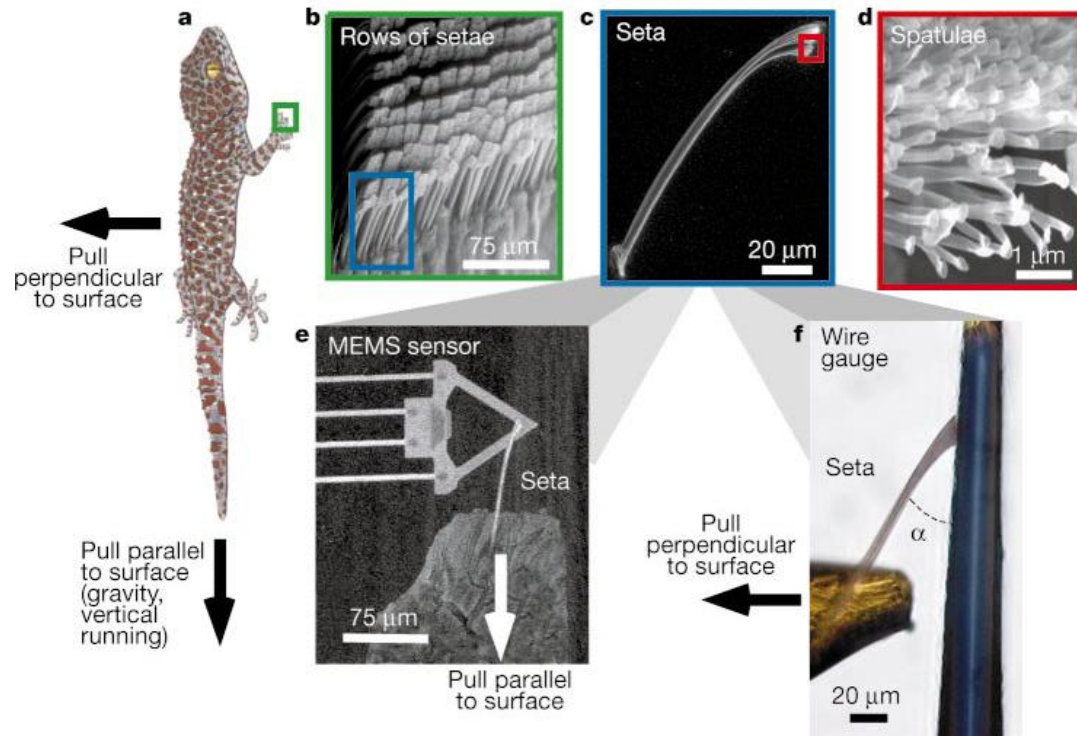
Общее количество щетинок составляет около  $6,5 \cdot 10^6$  на каждой лапе, что эквивалентно усилию по ее отрыву в **1300 Н**.

Для удержания на поверхности ящерице достаточно использовать 2000 щетинки на каждой лапе, т.е. менее 0,04% от их общего количества.

Изменение угла соприкосновения щетинок с поверхностью приводит к уменьшению силы взаимодействия и обеспечению возможности к перемещению.

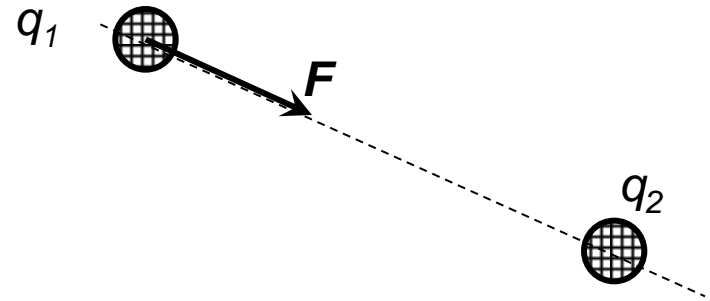
Механический захват, вакуумная присоска, наличие клейкого состава, капиллярные силы были признаны не способными вызвать наблюдаемый эффект.

Единственное объяснение – короткодействующее взаимодействие Ван-дер-Ваальса.

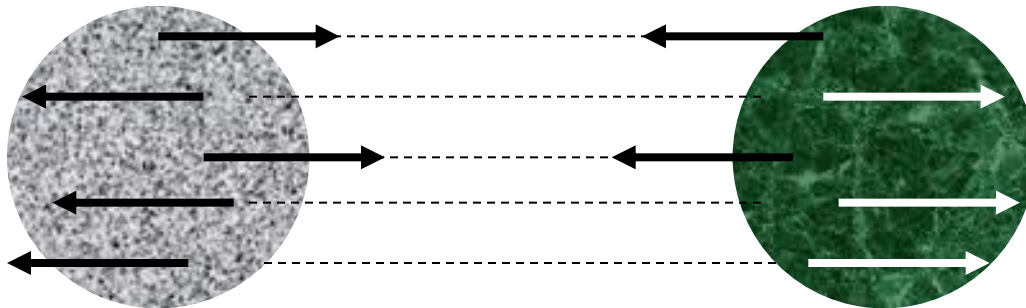


# Взаимодействие точечных зарядов - Закон Кулона

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{R^2}$$



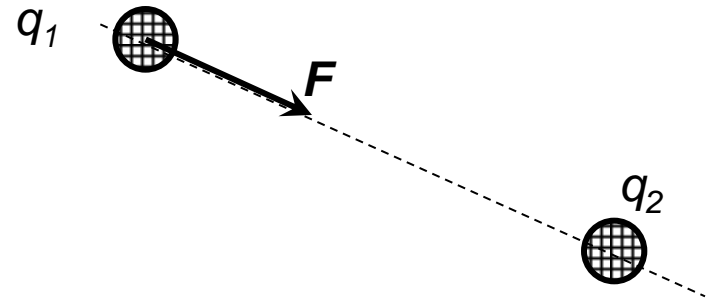
Взаимодействие незаряженных объектов (атомов, молекул, наночастиц)



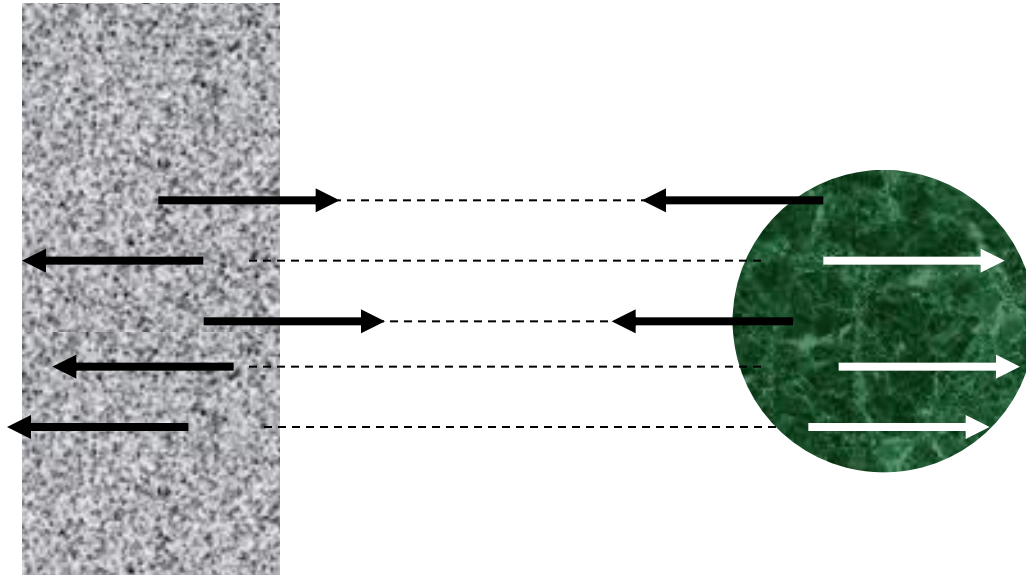


# Взаимодействие точечных зарядов - Закон Кулона

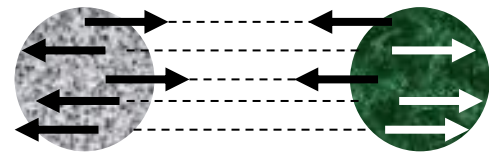
$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{R^2}$$



# Взаимодействие незаряженных объектов (атомов, молекул, наночастиц)



Потенциал взаимодействия:



$$U(r) = U_{\text{притяжение}}(r) + U_{\text{отталкивание}}(r) = \frac{-A}{r^m} + \frac{B}{r^n} = - \int F(r) dr$$

$U_{\text{притяжение}}(r)$  Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

$U_{\text{отталкивание}}(r)$  Взаимодействие Паули

$r = \text{расстояние}$

$A, B, m, n$  – константы

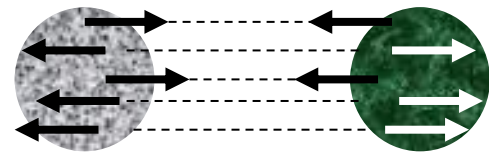
Сила взаимодействия:

$$F(r) = \frac{-dU(r)}{dr} = \int k(r) dr$$

Коэффициент упругости (жесткость):

$$k(r) = \frac{-d^2U(r)}{dr^2} = \frac{dF(r)}{dr}$$

## Потенциал Леннарда-Джонса



$$U_{\text{ЛД}}(m=6, n=12) = \frac{-A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = 4E_B \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Сила взаимодействия:

$$F_{\text{ЛД}}(m=6, n=12) = \frac{-6A}{r^7} + \frac{12B}{r^{13}}$$

$r$  – расстояние

$A, B, m, n$  – константы

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$$

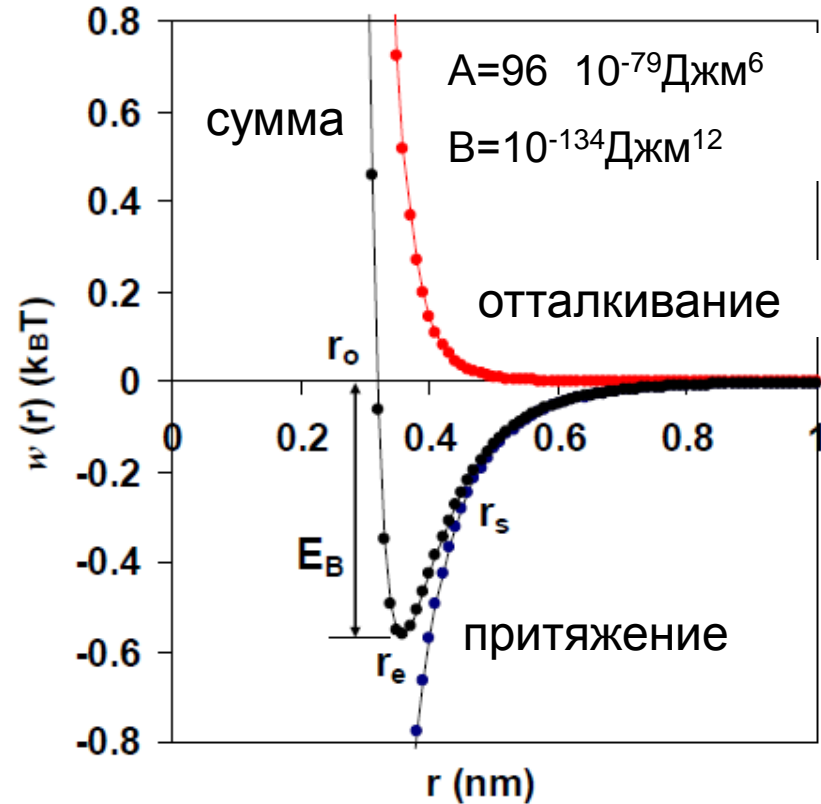
$T$  – температура  $a$  (К)

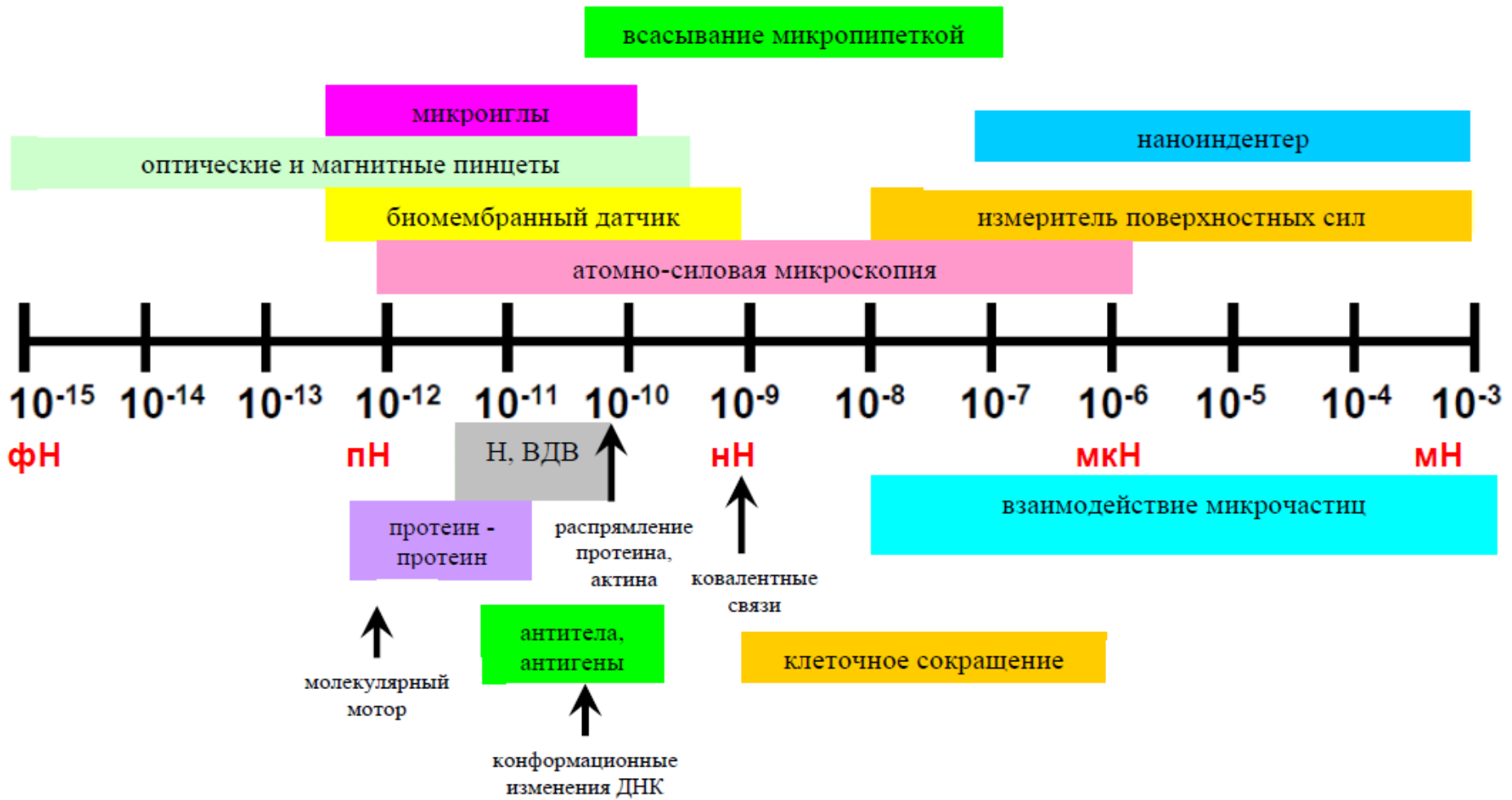
$E_B$  – связывающая энергия

$r_s$  – точка перегиба  $F(r_s) = \min$

$r_e$  – равновесное расстояние  $F(r_e) = 0, U(r_e) = \min$

$r_0 = \sigma$   $U(r_0) = 0, F(r_0) = \infty$





Характерные величины сил в различных наномеханических устройствах.

Строение лап геккона ([K. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124] )

**МАКРО**



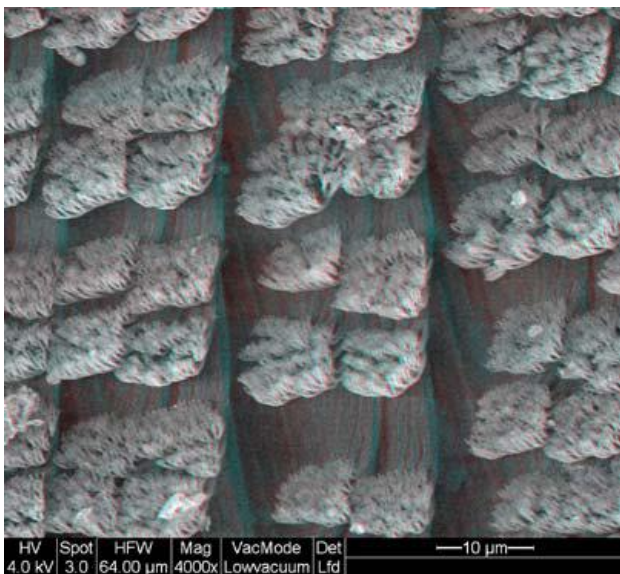
**МЕЗО**



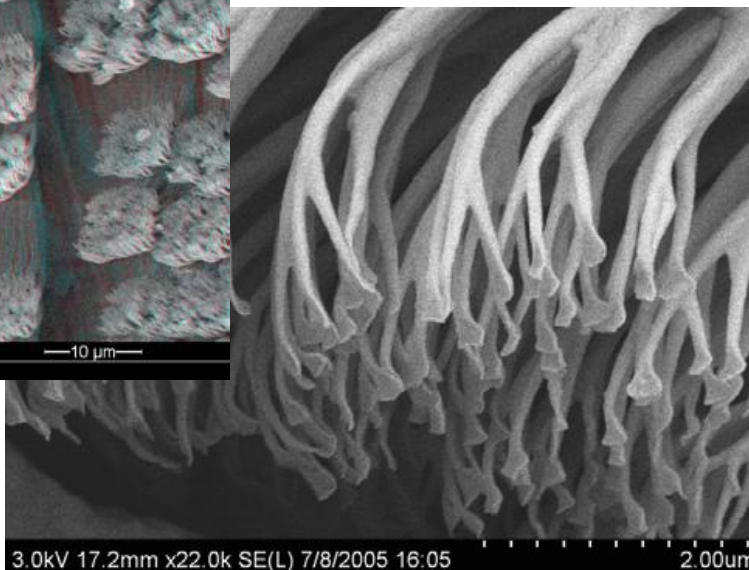
**МИКРО**



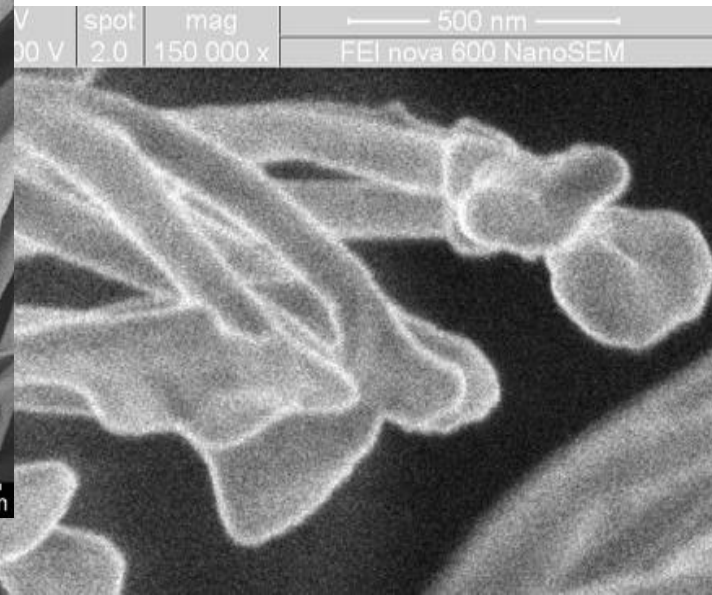
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**

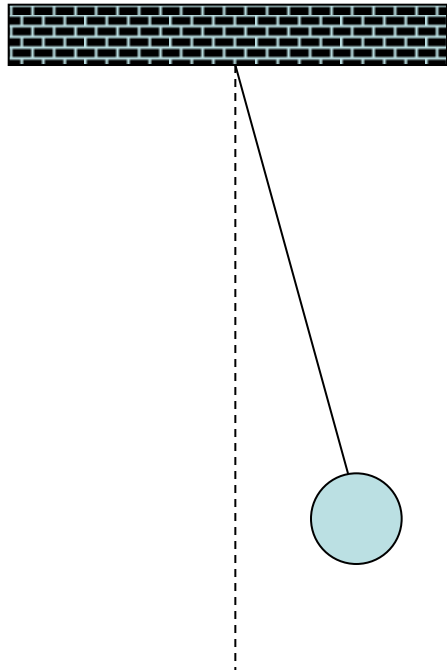


**НАНО**





# Механические колебания и резонансы в наноразмерных системах



$$\omega = (g / l)^{1/2}$$

$$T = 2\pi / \omega$$

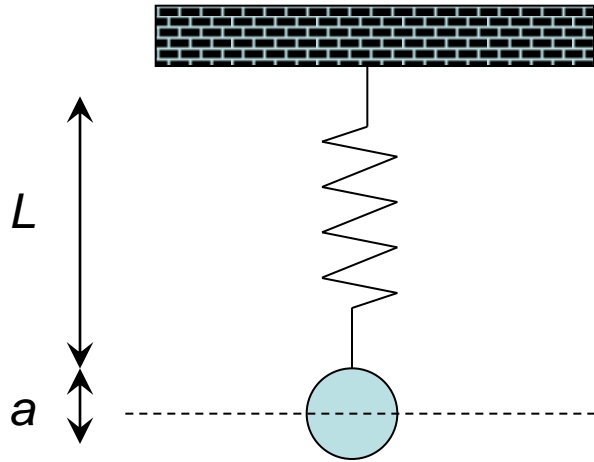
$$g = 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}$$

$$\omega \propto \sqrt{l}$$

$$l = 0,5\text{м} \Rightarrow T \approx 1\text{сек}; f = 1/T \approx 1\text{Гц}$$

$$l = 0,5\text{мкм} = 500\text{нм} \Rightarrow T \approx 10^{-3}\text{сек}; f = 1000\text{Гц}$$

# Механические колебания и резонансы в наноразмерных системах



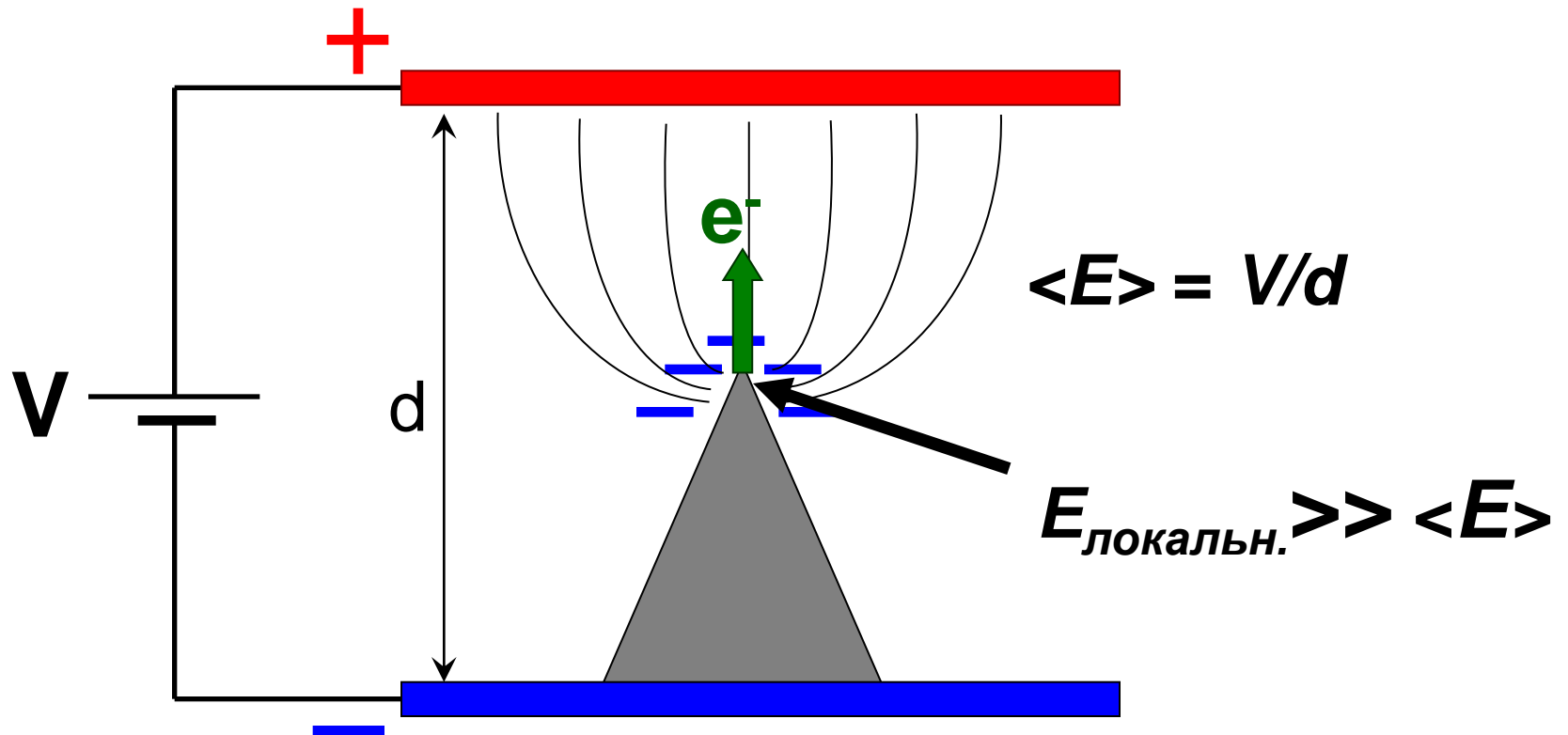
$$\omega = (k / m)^{1/2}$$

$$T = 2\pi / \omega$$

$$a \approx L \Rightarrow \left\langle \begin{array}{l} m \propto L^3 \\ k \propto L \end{array} \right\rangle \Rightarrow \omega \propto L^{-1}$$

Как правило амплитуда колебаний в наноразмерных системах оказывается сопоставимой с их линейными размерами. Поэтому приближение гармонического осциллятора оказывается неверным, и для анализа колебательных процессов необходим учет изменения параметров системы.

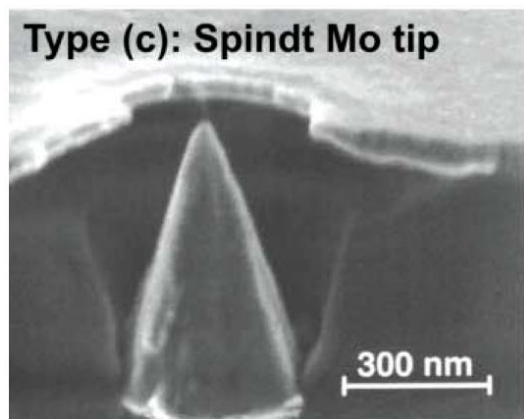
# Автоэлектронные эмиттеры



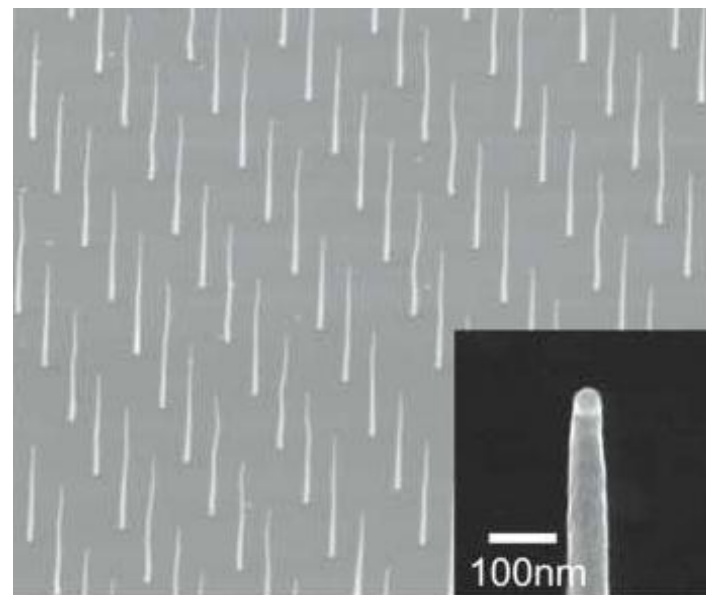


# Автоэлектронные эмиттеры

Полупроводниковые  
и металлические эмиттеры



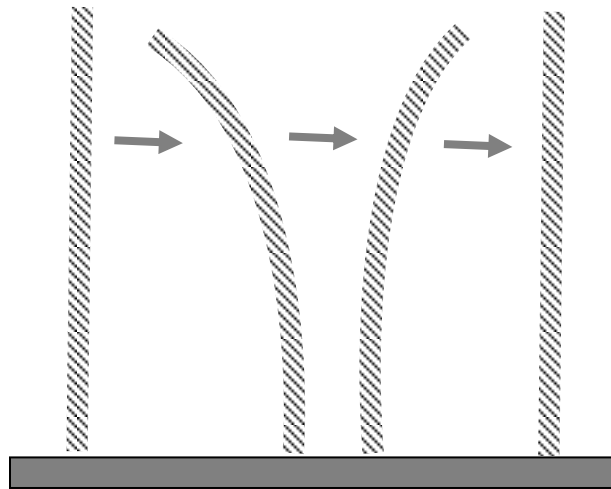
Наноразмерные эмиттеры  
(нанотрубки, нановолокна и пр.)



[W.I. Milne et.al, J.Mater.Chem.,2004]

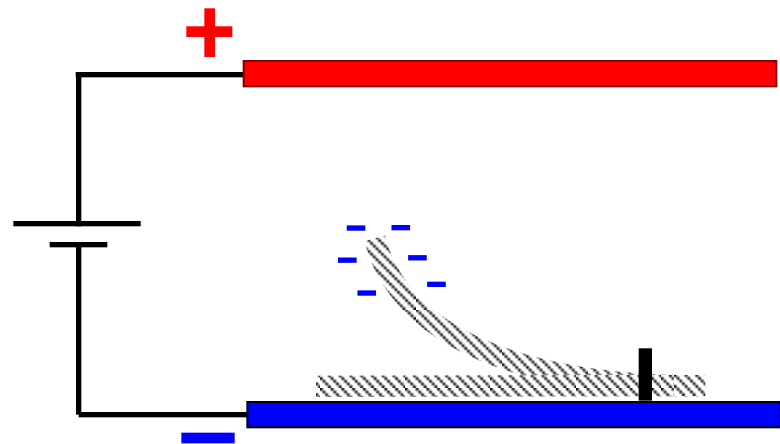
# Электромеханические свойства гибких эмиттеров

Механическая  
гибкость



Упругие деформации

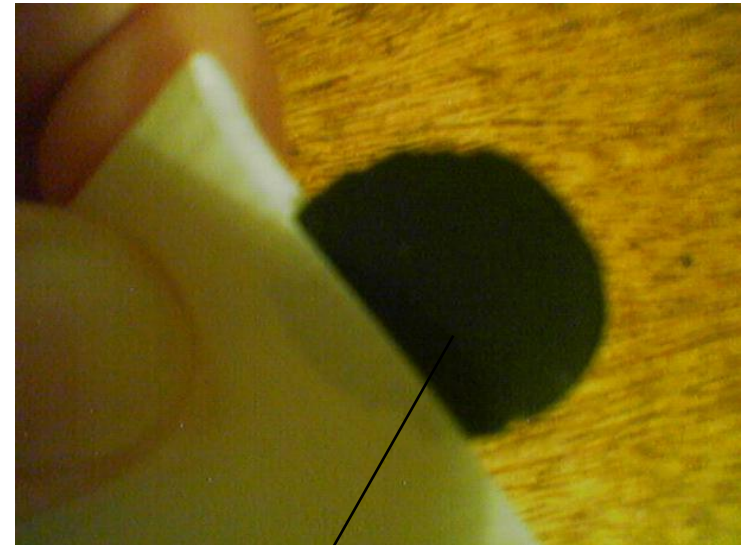
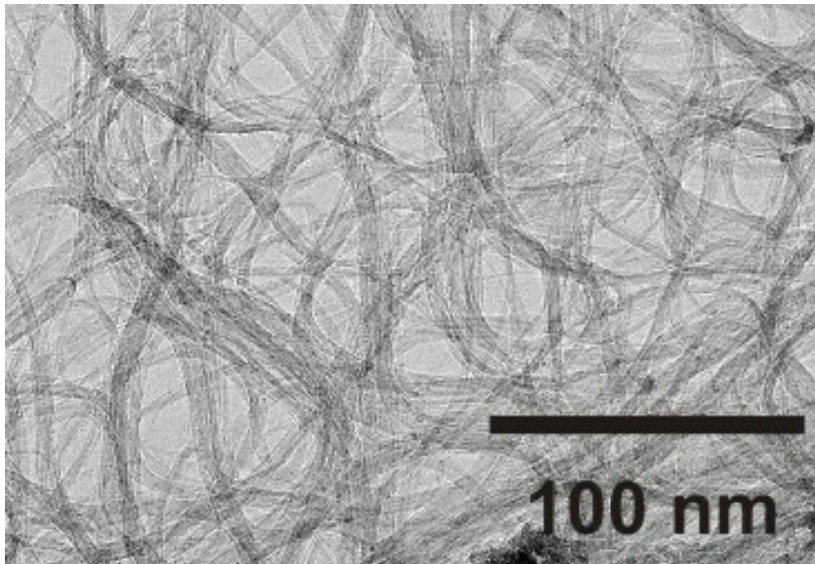
Изгиб в  
электрическом поле



# Пленки из одностенных углеродных нанотрубок (УНТ)

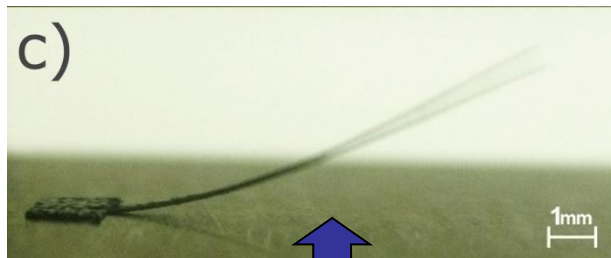
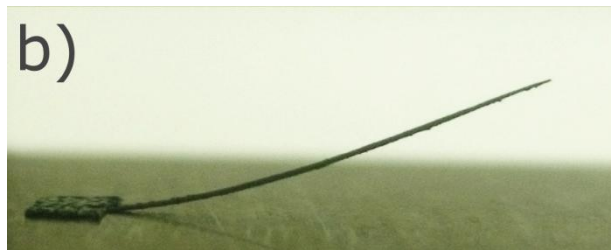
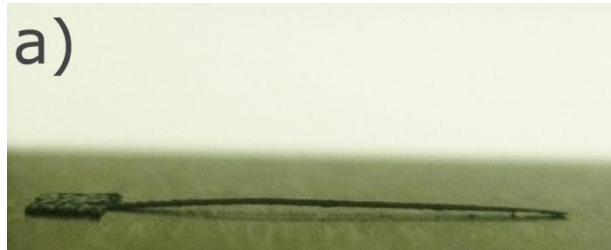
Одностенные УНТ (электродуговой метод)

Осажденная УНТ пленка

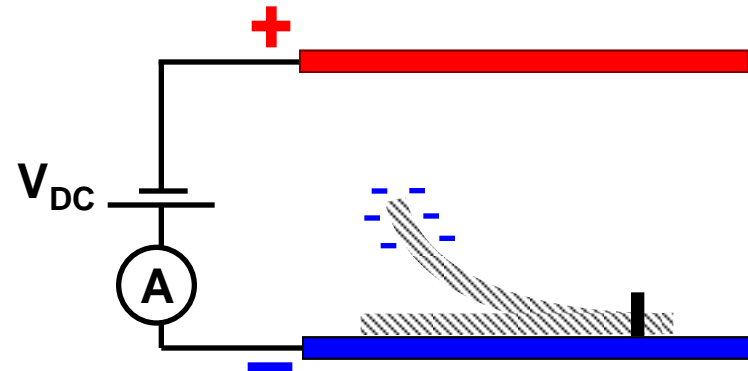


Me подложка

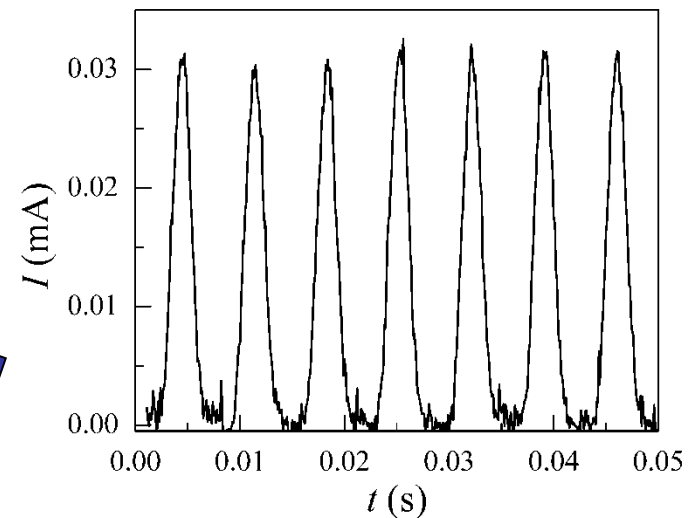
# Автоколебания полевого эмиттера в постоянном поле



**Электромеханические автоколебания**

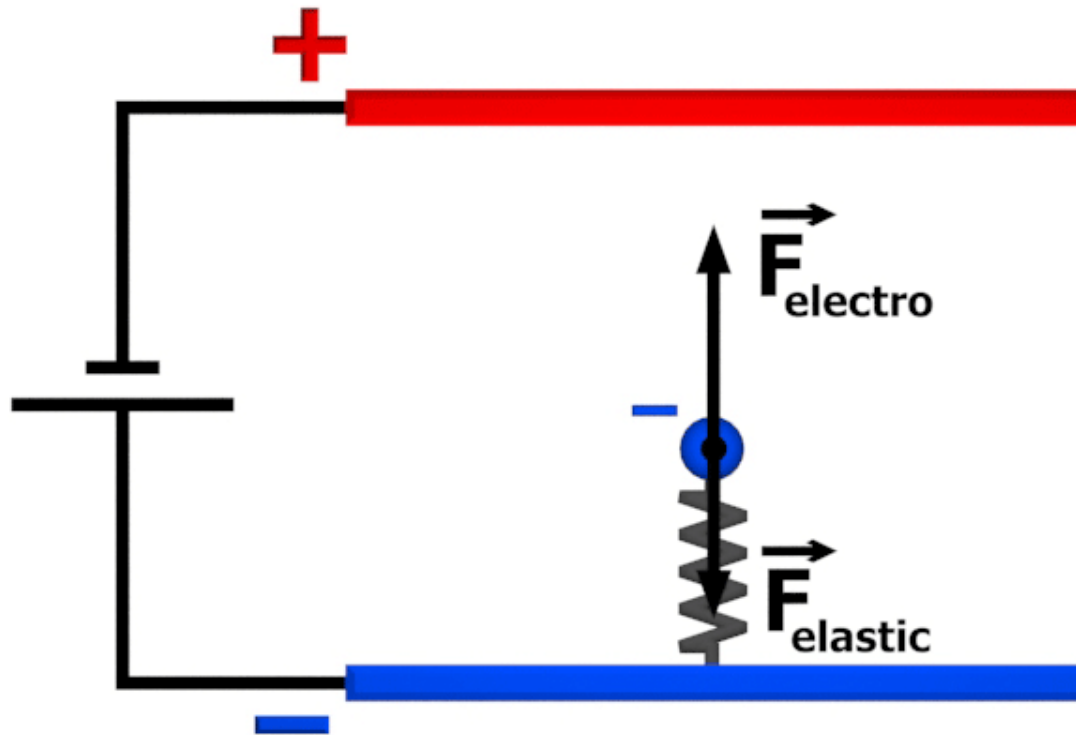


Эмиссионный ток от времени

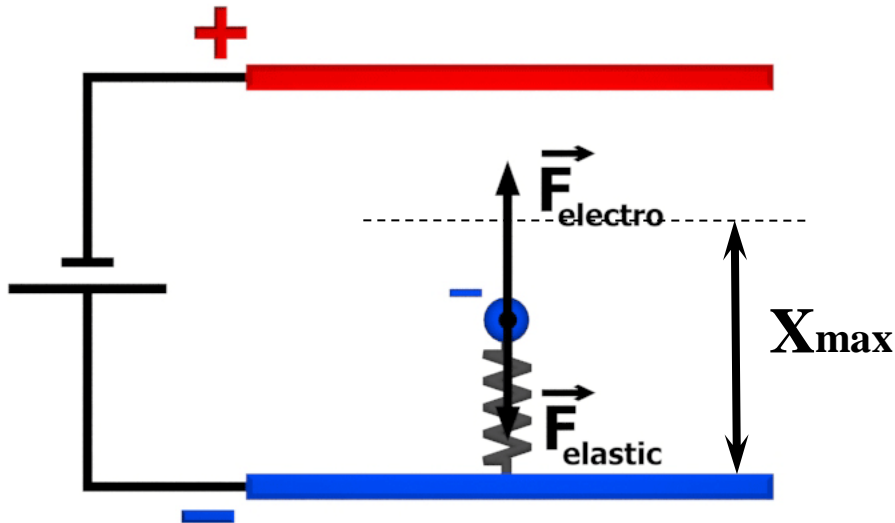


Частота колебаний 100-300Гц

# Колебания гибкого эмиттера



# Колебания гибкого эмиттера



Амплитуда колебаний:

$$X_{\text{max}} = X(I_{\text{эмисс}})$$

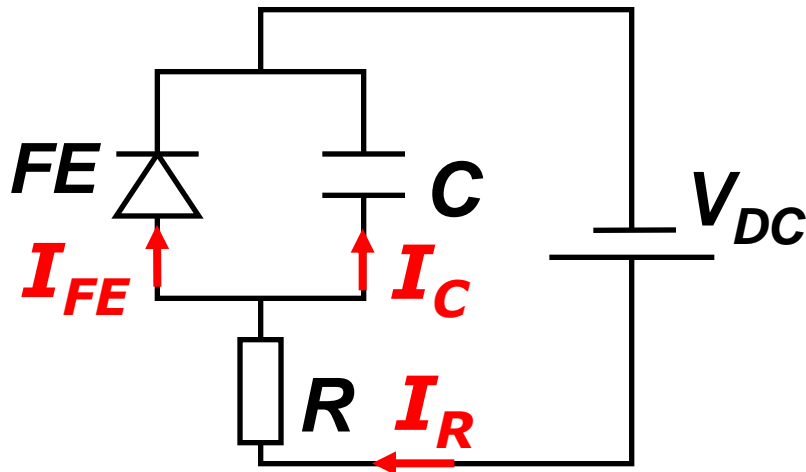
Эмиссионный ток:

$$I_{\text{эмисс}} = I(V) = I(q/c)$$

$q$ -заряд на эмиттере

$c$ - емкость

$V = q/c$  – напряжение на эмиттере



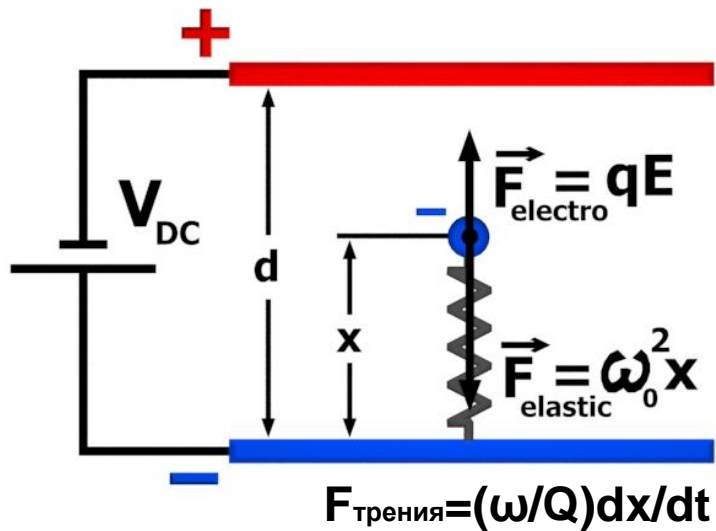
Заряд на эмиттере:

$$q(t) \sim \exp(t/Rc)$$

Незатухающие колебания:

$$Rc > T_{\text{мех.колеб.}}$$

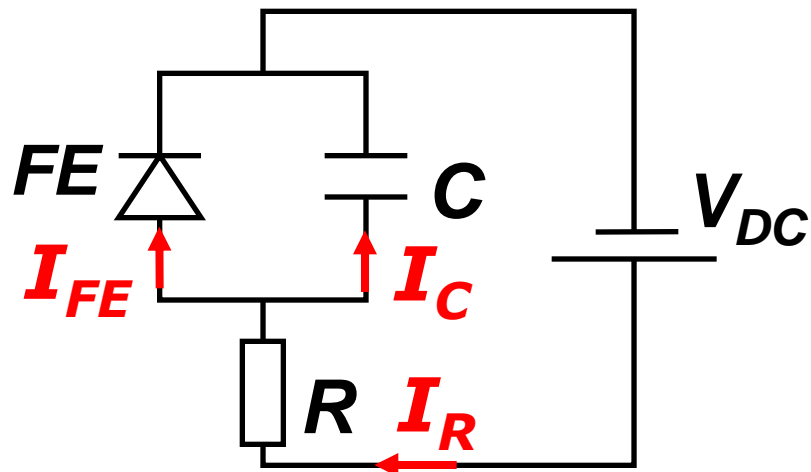
# Модель автоколебательной системы



$$m\ddot{X} = F_{elastic} + F_{friction} + F_{electric}$$



$$\begin{aligned} \ddot{X} + (\omega_0 / Q)\dot{X} + \omega_0^2 X - c(X)E(X, V)Vm^{-1} &= 0 \\ c(X)\dot{V} + V\dot{c}(X) + I_{FN}(E(X, V)) + (V - V_0)R^{-1} &= 0 \end{aligned}$$



$$V_0 = I_R R + V$$

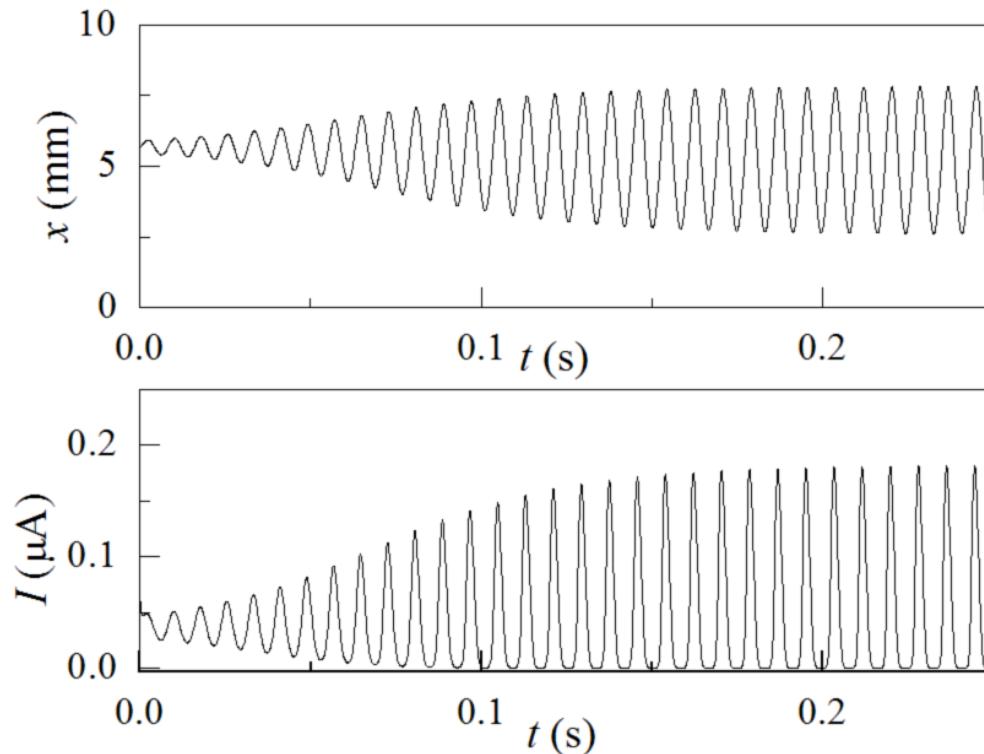
$$I_R = I_{FN} + I_c$$

# Модель автоколебательной системы

$$\ddot{X} + (\omega_0 / Q)\dot{X} + \omega_0^2 X - c(X)E(X, V)Vm^{-1} = 0$$

$$c(X)\dot{V} + V\dot{c}(X) + I_{FN}(E(X, V)) + (V - V_0)R^{-1} = 0$$

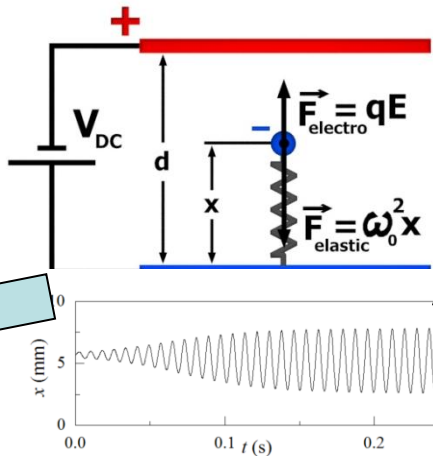
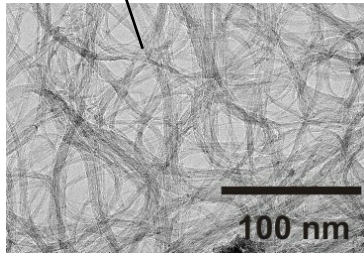
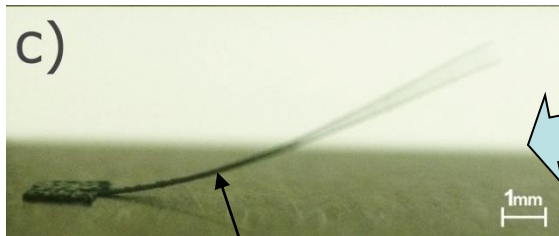
## Численное решение



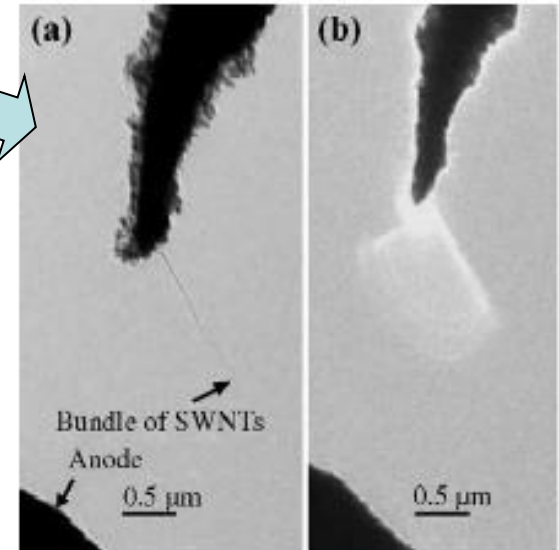


# Частота автоколебаний нано-эмиттера

Макроэмиттер



Наноэмиттер



Частота автоколебаний  
 $f \sim 1/L$

$f \sim 100 \text{ Гц}$

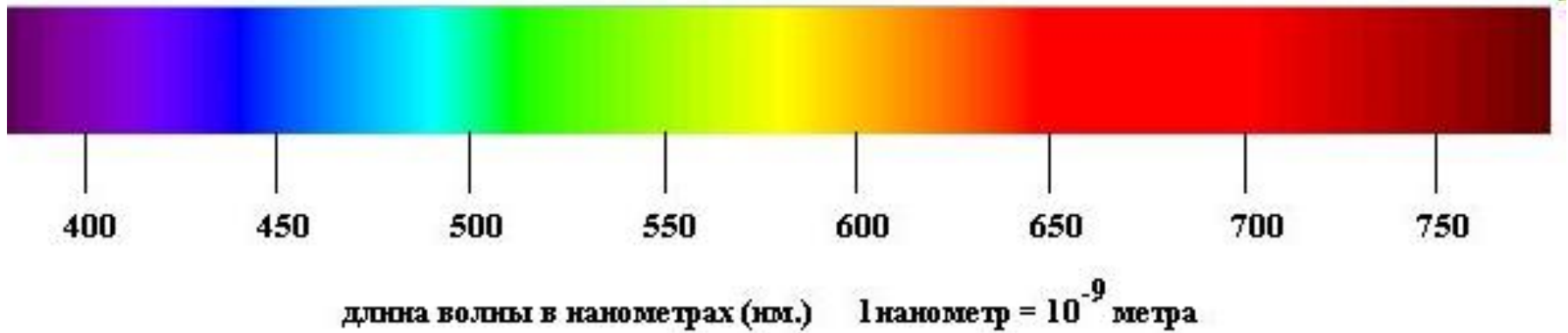
$f \sim \text{mm/nm} \quad 100 \text{ Hz} \sim 10^8 \text{ Гц}$

Преобразование DC/AC

Генерация Э-М волн

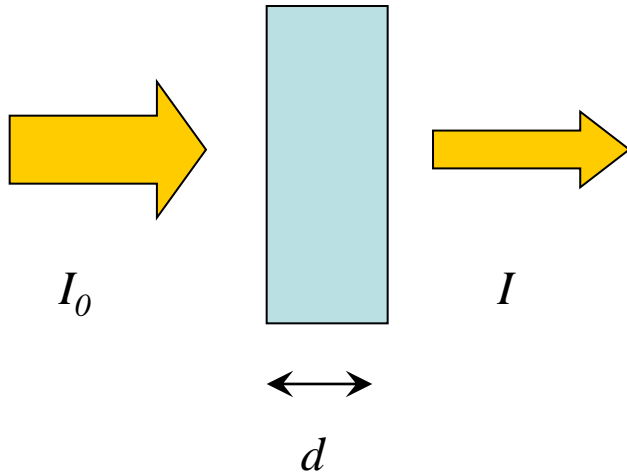
Создание новых устройств на наноуровне

## Особенности оптических свойств наноматериалов



Для наноматериалов приближение  
однородной среды оказывается  
неадекватным.

# Поглощение света



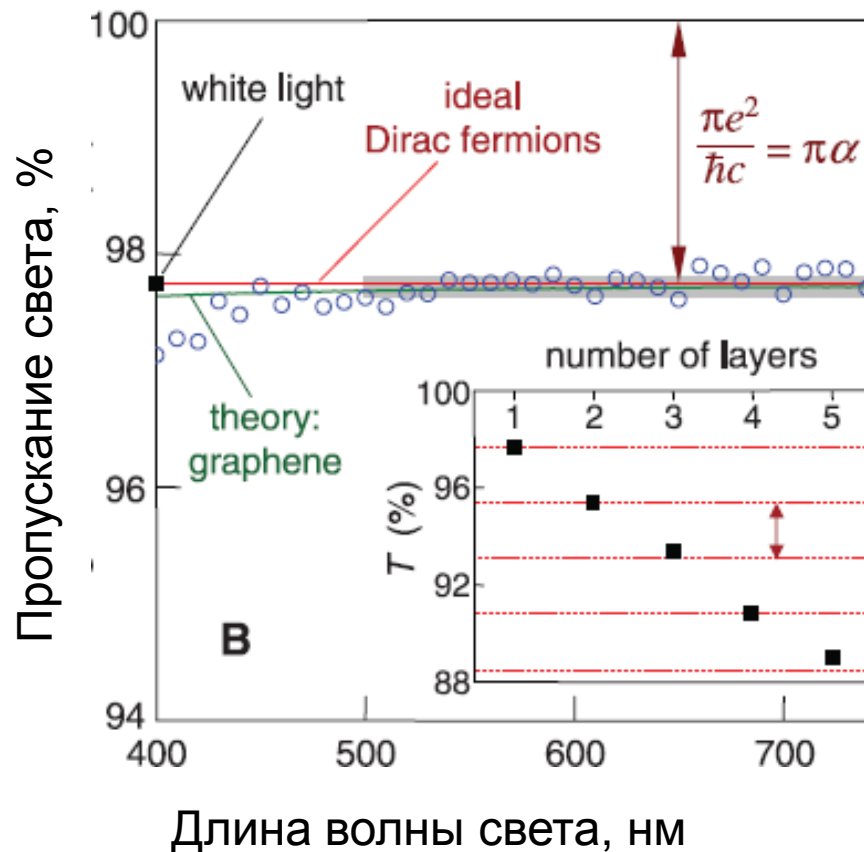
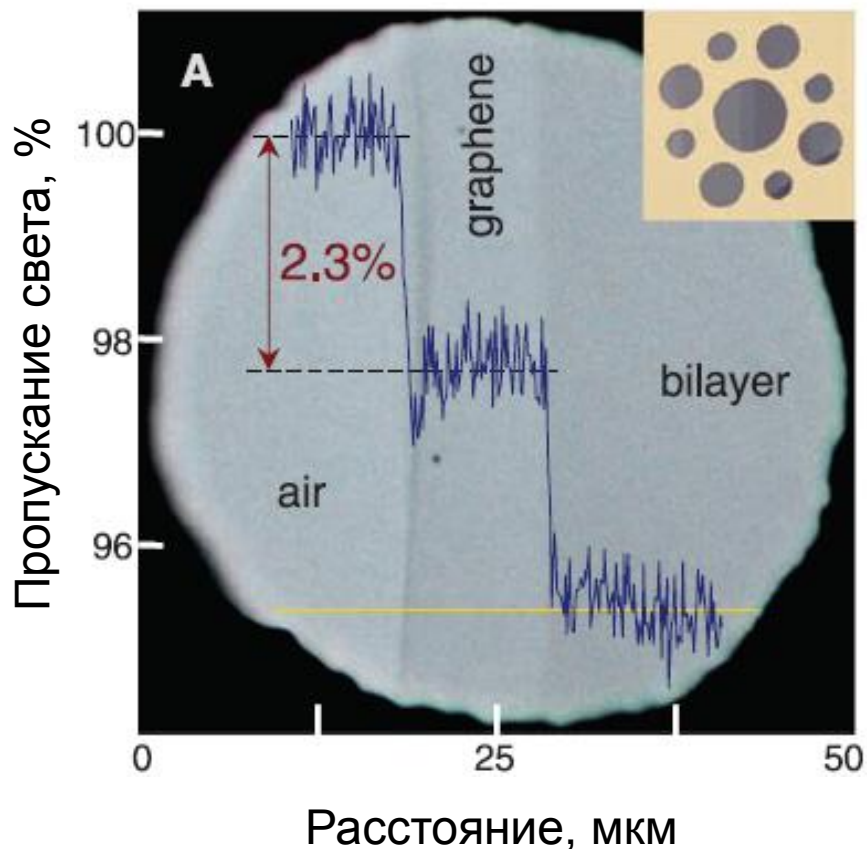
Закон Бугера-Ламберта

$$d \rightarrow 0; I \rightarrow I_0$$

$$I = I_0 e^{-kd}$$

$k$  – показатель поглощения

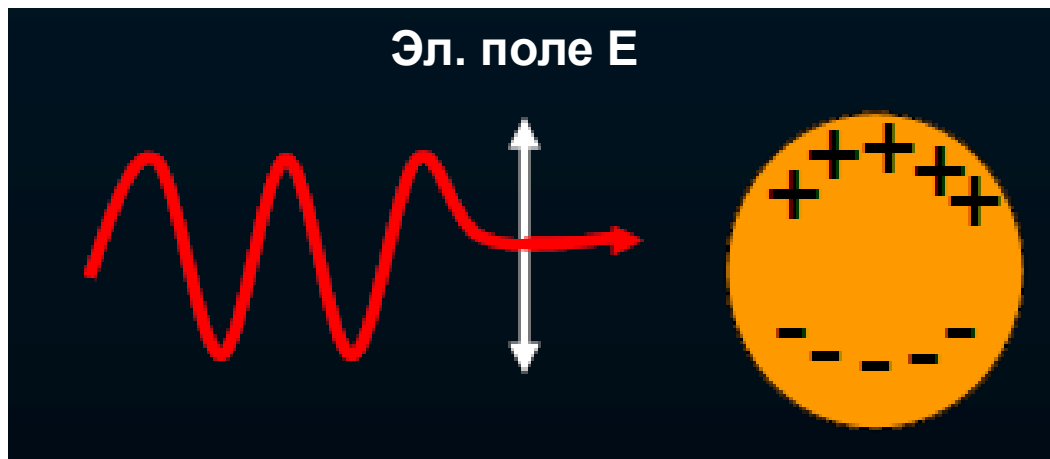
# Поглощение света в моно-атомном графене



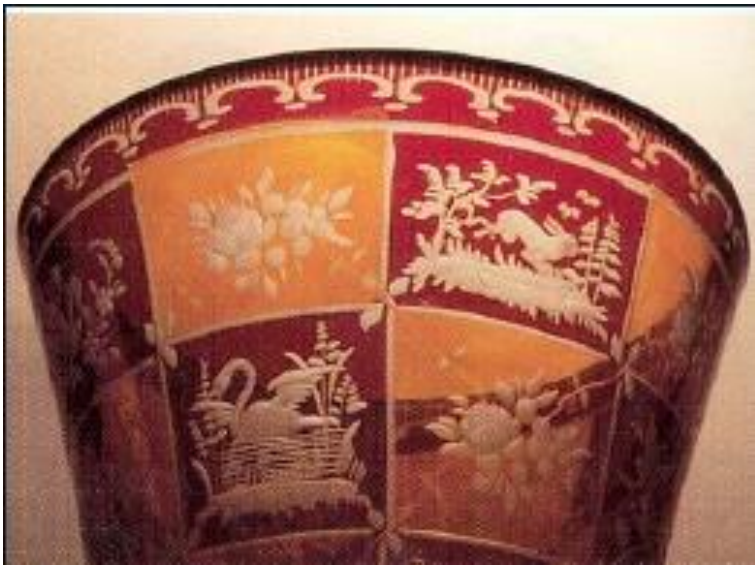
[Science, 2008, v. 320, p. 1308]

Благодаря уникальным электронным свойствам моноатомного слоя графена, поглощение света составляет около 2,3% на один слой.

## Взаимодействие света с наночастицами



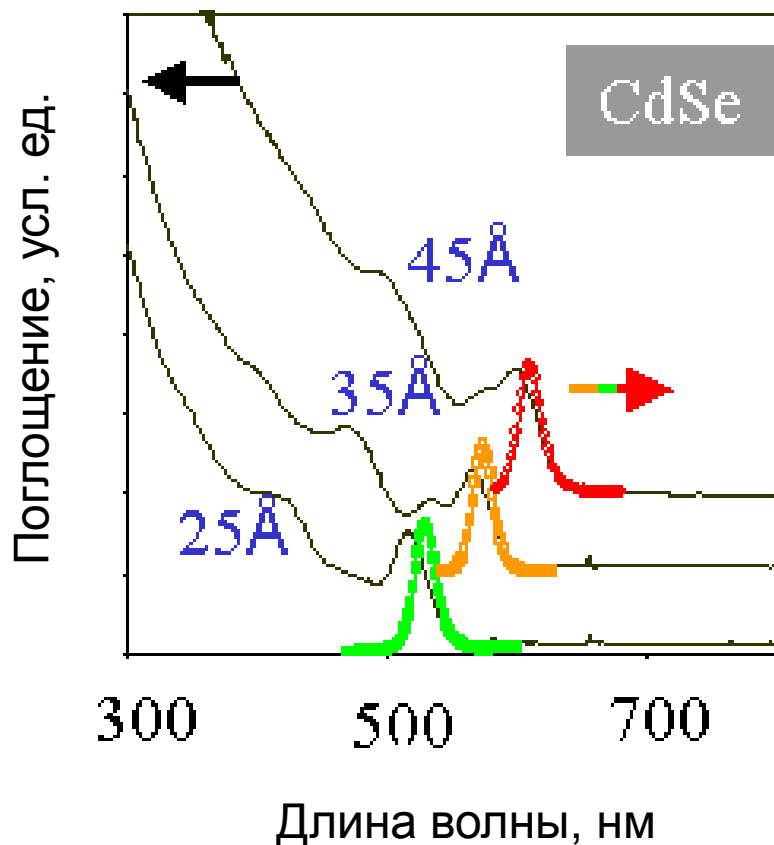
Поглощение увеличивается, для длин волн соразмерных с величиной наночастиц.



Окраска стекла обусловлена поглощением света в коротковолновом диапазоне наноразмерными частицами металла: красный цвет определяется присутствием наноразмерных частиц золота, желтый – серебра.



## Оптические свойства наночастиц



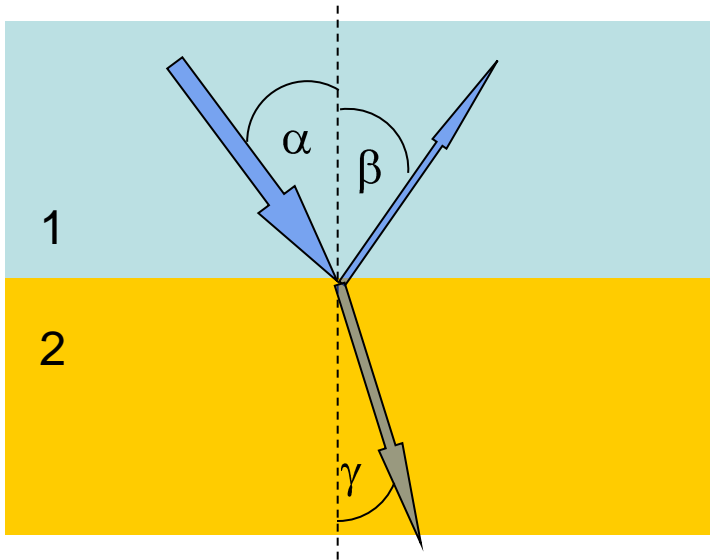
Интенсивность  
люминесценции, усл. ед.



Спектры поглощения наноразмерных металлов и полупроводников сильно изменяются с размером частиц.



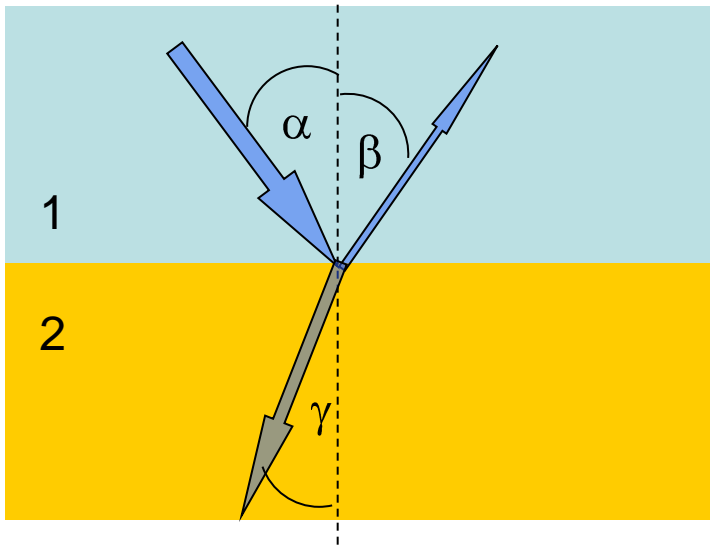
# Отрицательный показатель преломления



$$\angle \alpha = \angle \beta$$

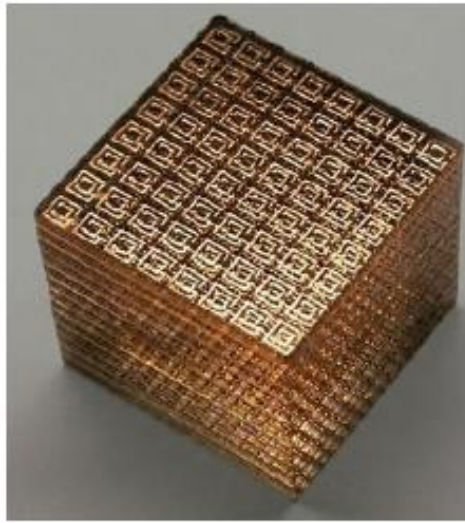
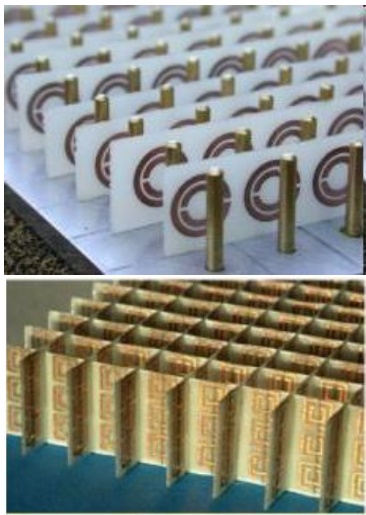
$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = n_{12} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} > 0$$

$$n^2 = \epsilon \mu$$



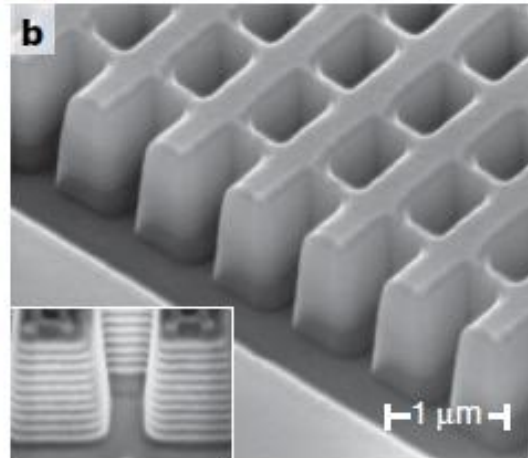
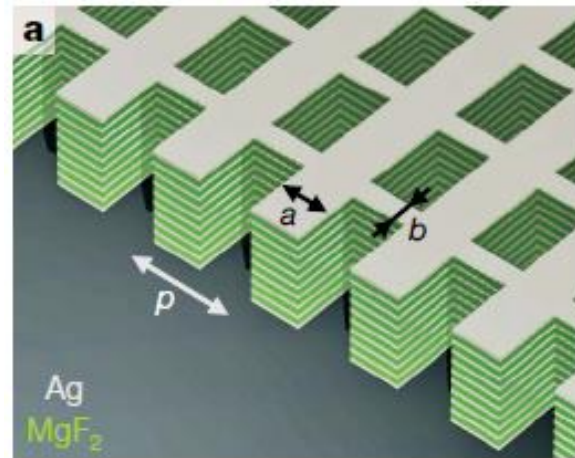
$$n = \pm \sqrt{\epsilon \mu}$$

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = n_{12} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} < 0$$



Метаматериалы с отрицательным показателем преломления в диапазоне СВЧ радиоволн.

[Science, 2001, v. 292, p. 77; PRL, 2000; Physics Today, 2003]



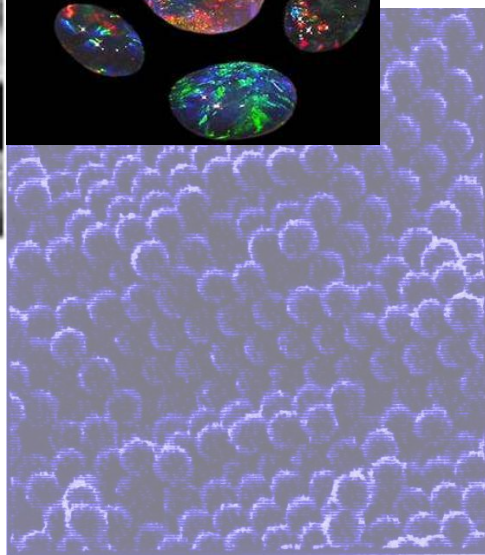
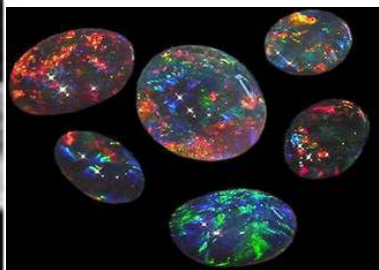
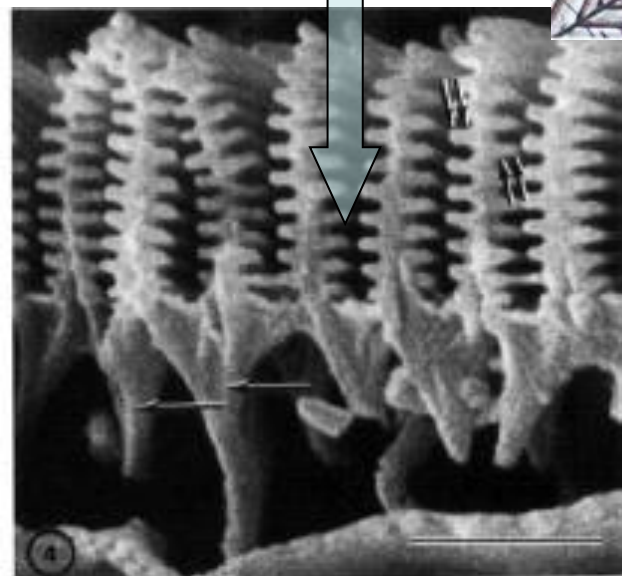
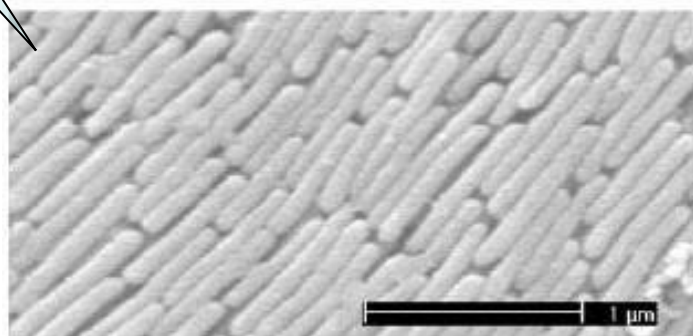
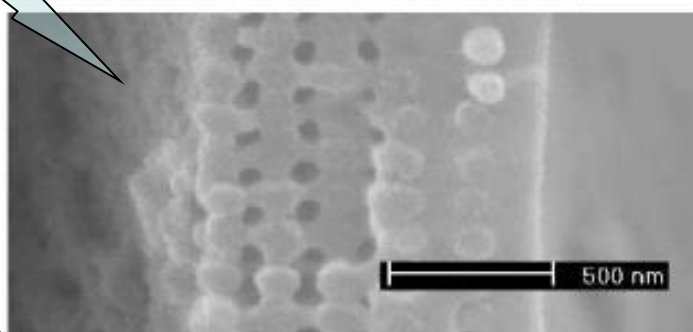
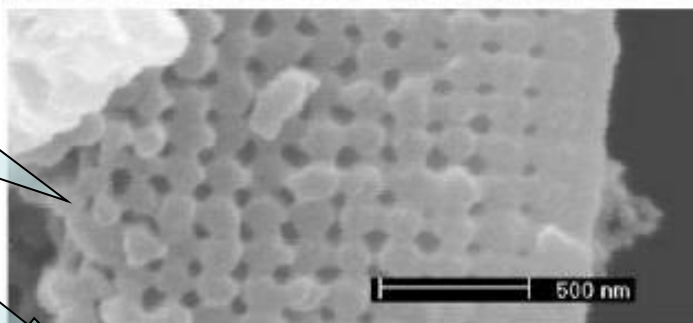
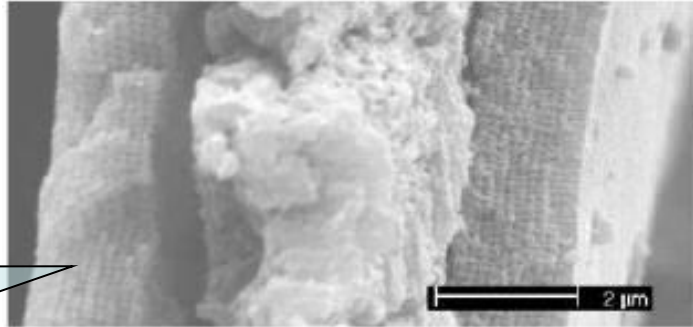
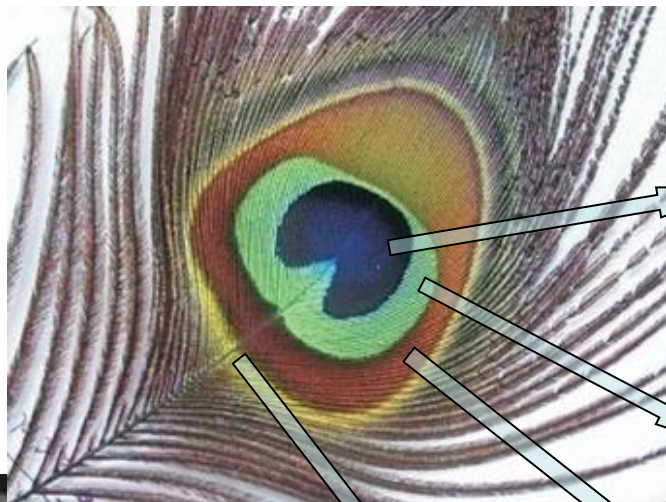
«Среда» с отрицательным показателем преломления в оптическом диапазоне.

[Nature, 2008, v.455, p. 376]

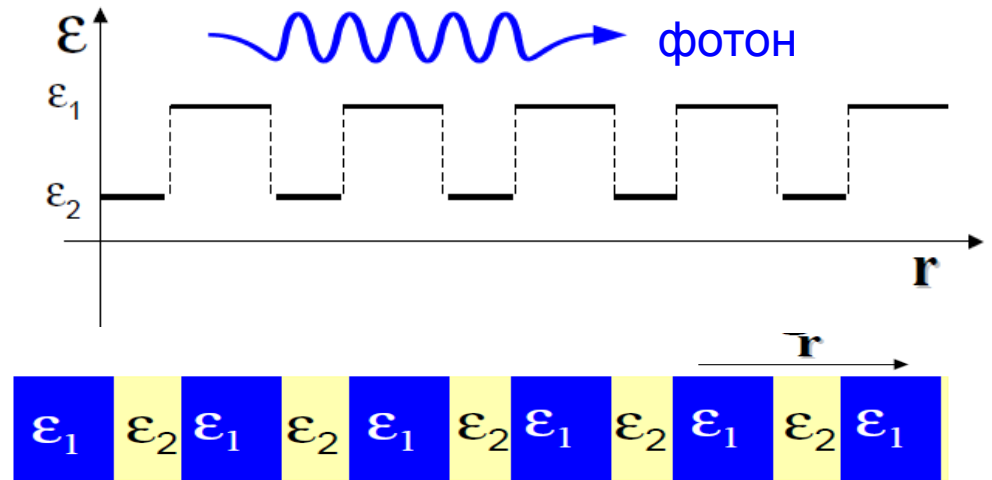
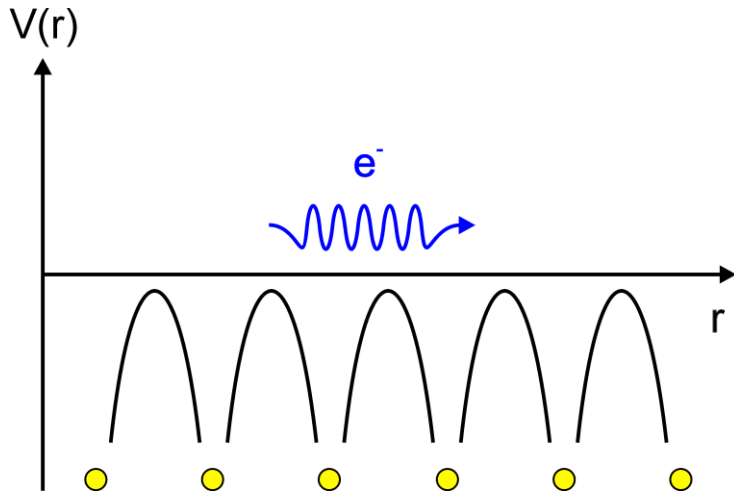
Схема и электронно-микроскопическое изображение среды с отрицательным показателем преломления в ИК диапазоне в виде ячеистого материала, состоящего из 21 слоя переменного состава (30 нм Ag и 50 нм MgF<sub>2</sub>). Размер ячеек a=565 нм; b=265 нм.

Показатель преломления такой среды изменяется от  $n=0,63$  для  $\lambda=1200$  нм до  $n=-1,23 \pm 0,34$  для  $\lambda=1775$  нм.

# Фотонные кристаллы



# Механизм формирования фотонной зонной структуры



$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) \Psi = 0$$

Уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \vec{E} + \epsilon(\vec{r}) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = 0$$

Волновое уравнение

# Механизм формирования электронной зонной структуры

Закон дисперсии для электронов  $E = mv^2/2 \sim k^2$

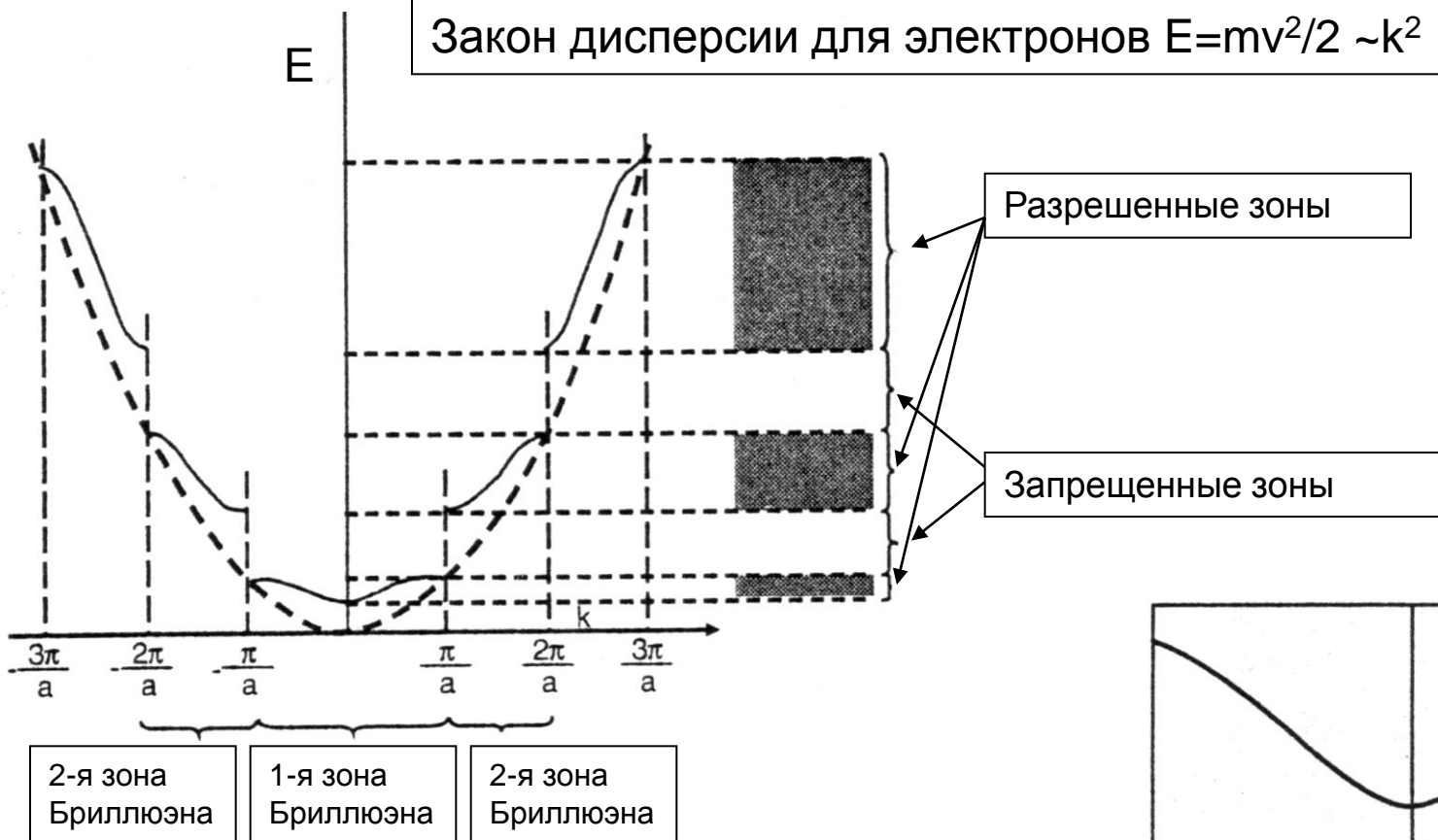
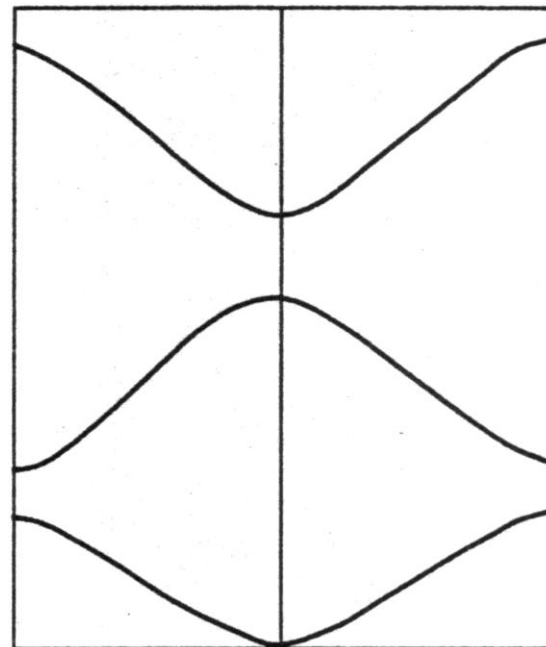


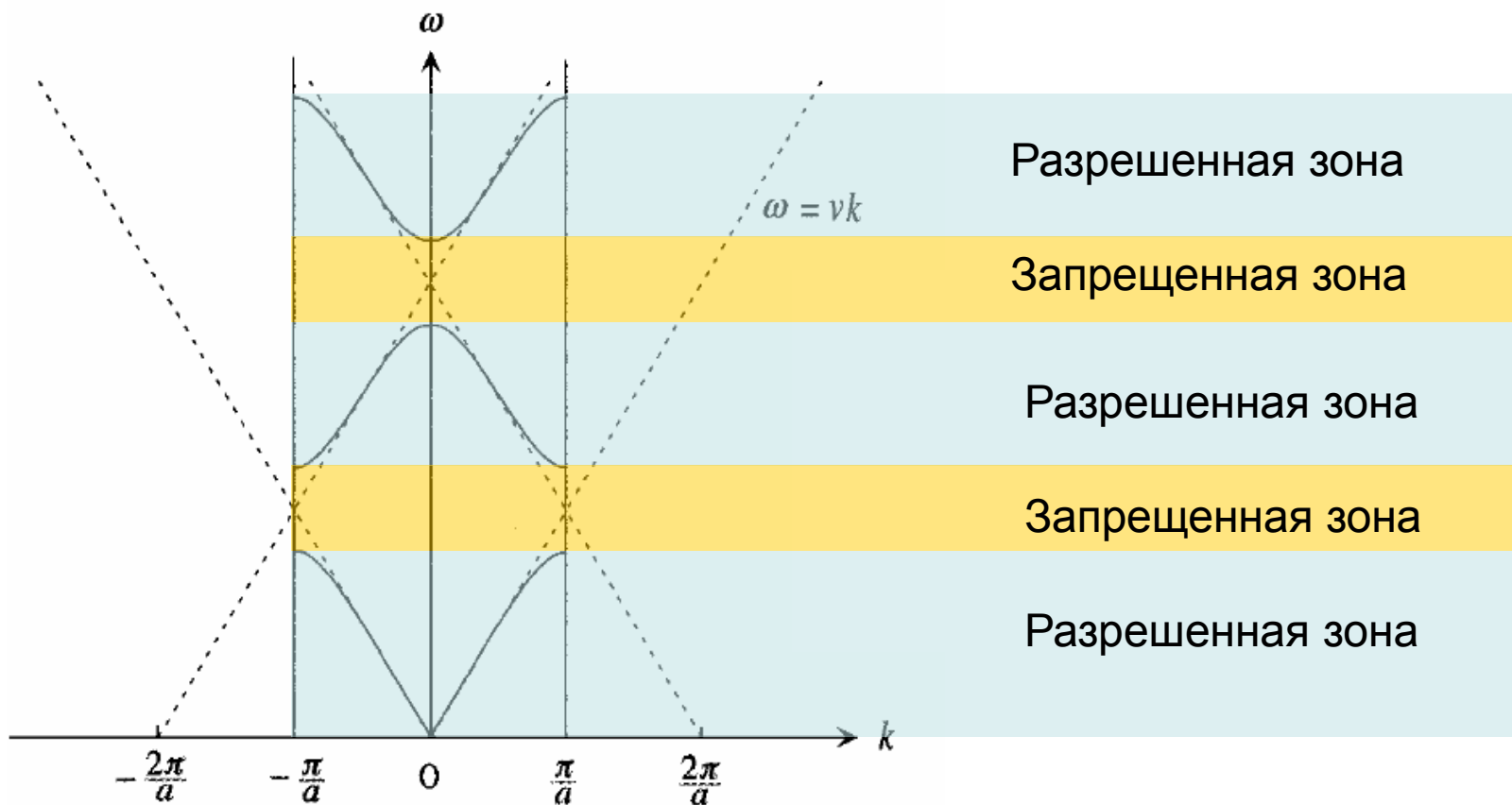
Схема «приведенных» зон





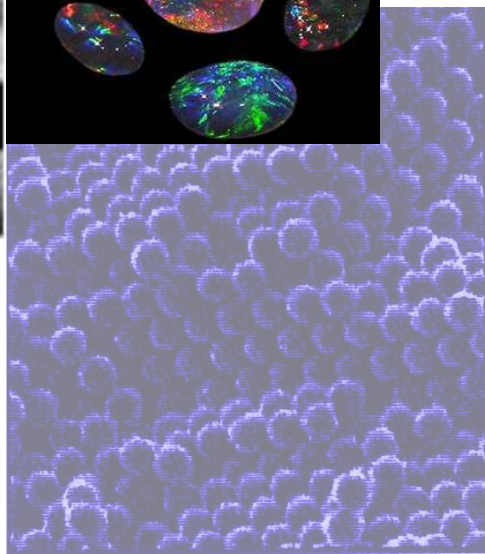
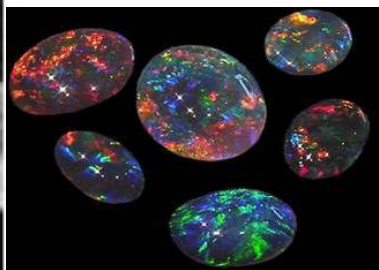
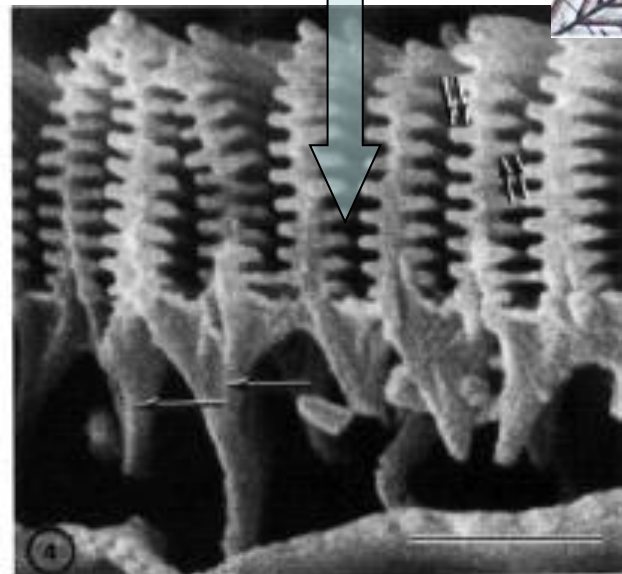
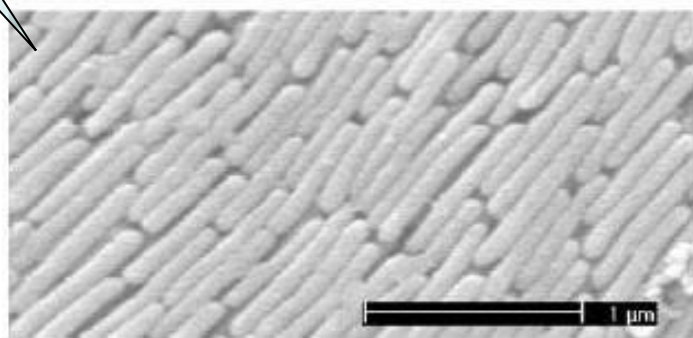
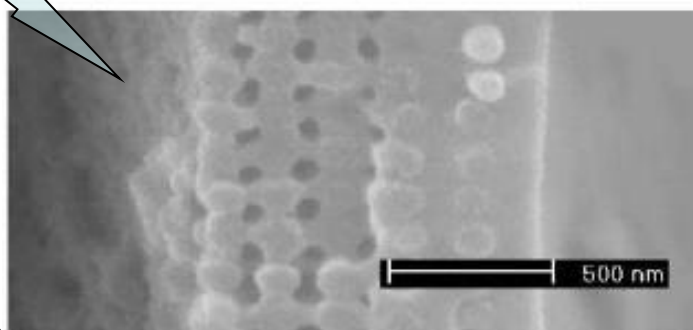
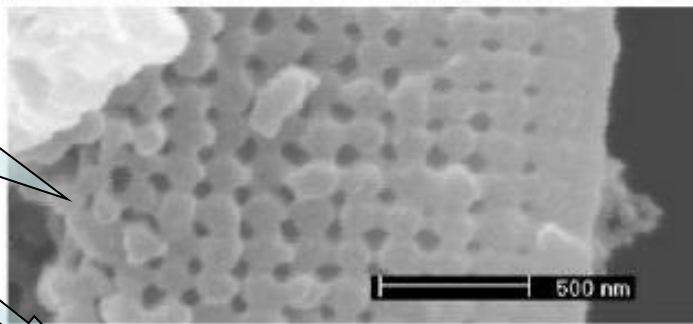
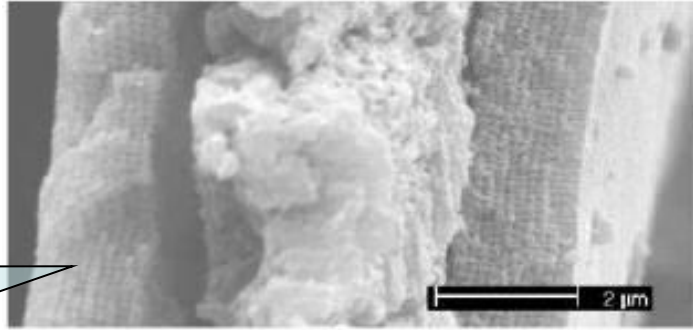
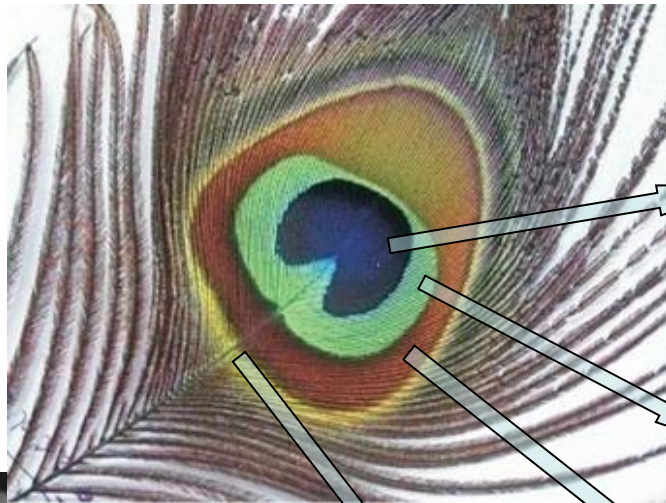
# Механизм формирования фотонной зонной структуры

Закон дисперсии для фотонов  $E = \hbar\omega \sim k$



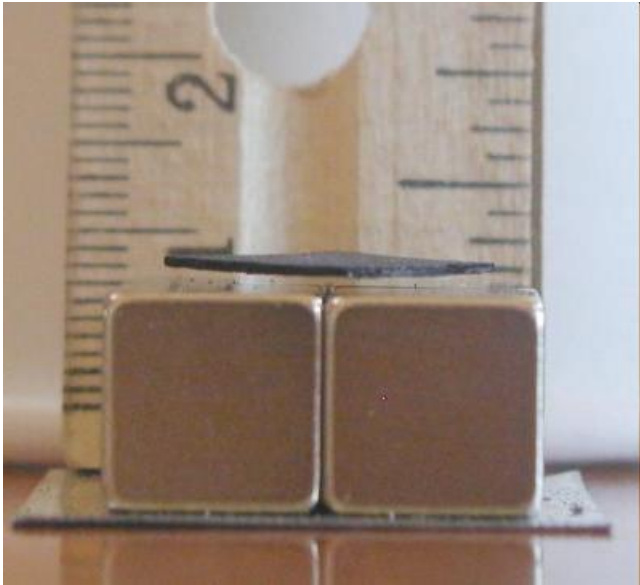
Фотоны с длиной волны, соответствующей запрещенной зоне не могут распространяться в материале фотонного кристалла, который выглядит в результате этого окрашенным при освещении белым светом.

# Фотонные кристаллы





## Магнитные свойства

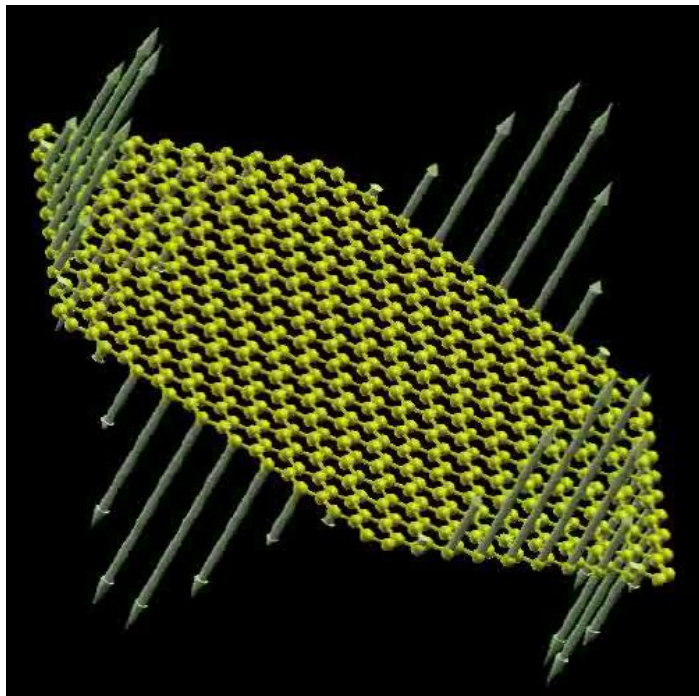


Пиролитический графит имеет ярко выраженные диамагнитные свойства.

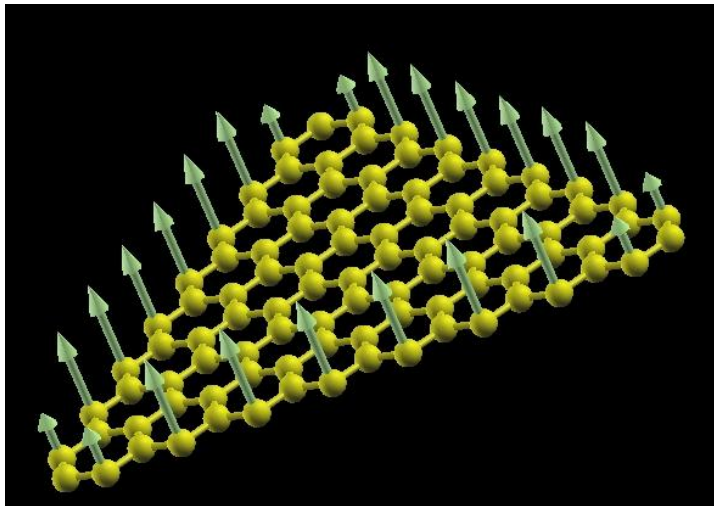
В частности это проявляется в эффекте левитации, наблюдаемом при комнатной температуре в достаточно сильных магнитных полях.



Диамагнитные свойства присущи всем веществам в отличие от ферромагнетизма, обусловленного наличием магнитного момента у атомов, составляющих вещество.



Обрыв электронных связей атомов, расположенных на границах фрагмента графена определенной формы (треугольники шестигранники и т.п.) с зигзагообразной формой приводит к появлению магнитного момента из-за нескомпенсированного спина электронов.



Благодаря этому такие наноразмерные фрагменты треугольной формы имеют отличный от нуля магнитный момент. Фрагменты гексагональной формы имеют нулевой момент со спинами, направленными в противоположные стороны на противоположных сторонах гексагона.

[PRL **99**, 177204 (2007)]

[[www.ua.es/personal/jfrossier/](http://www.ua.es/personal/jfrossier/)]

1. В окружающем нас мире находится достаточно большое количество объектов природного происхождения, соответствующих принятым определениям для наноматериалов, наносистем, наноустройств и нанотехнологий. В практическом использовании имеются также объекты, созданные искусственным способом с использованием традиционных технологий, которые могут быть отнесены к наноматериалам, наносистемам и наноустройствам.
2. Физическое взаимодействие между материальными объектами, относящимися к наноматериалам, наносистемам и наноустройствам, в большинстве случаев имеет электромагнитную (электростатическую) природу.
3. Механика нанообъектов определяется близкодействующим взаимодействием Ван-дер-Ваальса.
4. Наряду с гармоническими колебательными возмущениями в наном мире существенную роль имеют различные негармонические колебательные процессы.
5. Распространение электромагнитных волн (света) и взаимодействие с магнитным полем имеет в наноструктурированных материалах существенные отличия по сравнению с аналогичными характеристиками макроскопически однородных материальных сред.