

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Научно-образовательный центр по нанотехнологиям**

межфакультетский курс лекций

## **«Фундаментальные основы нанотехнологий»**

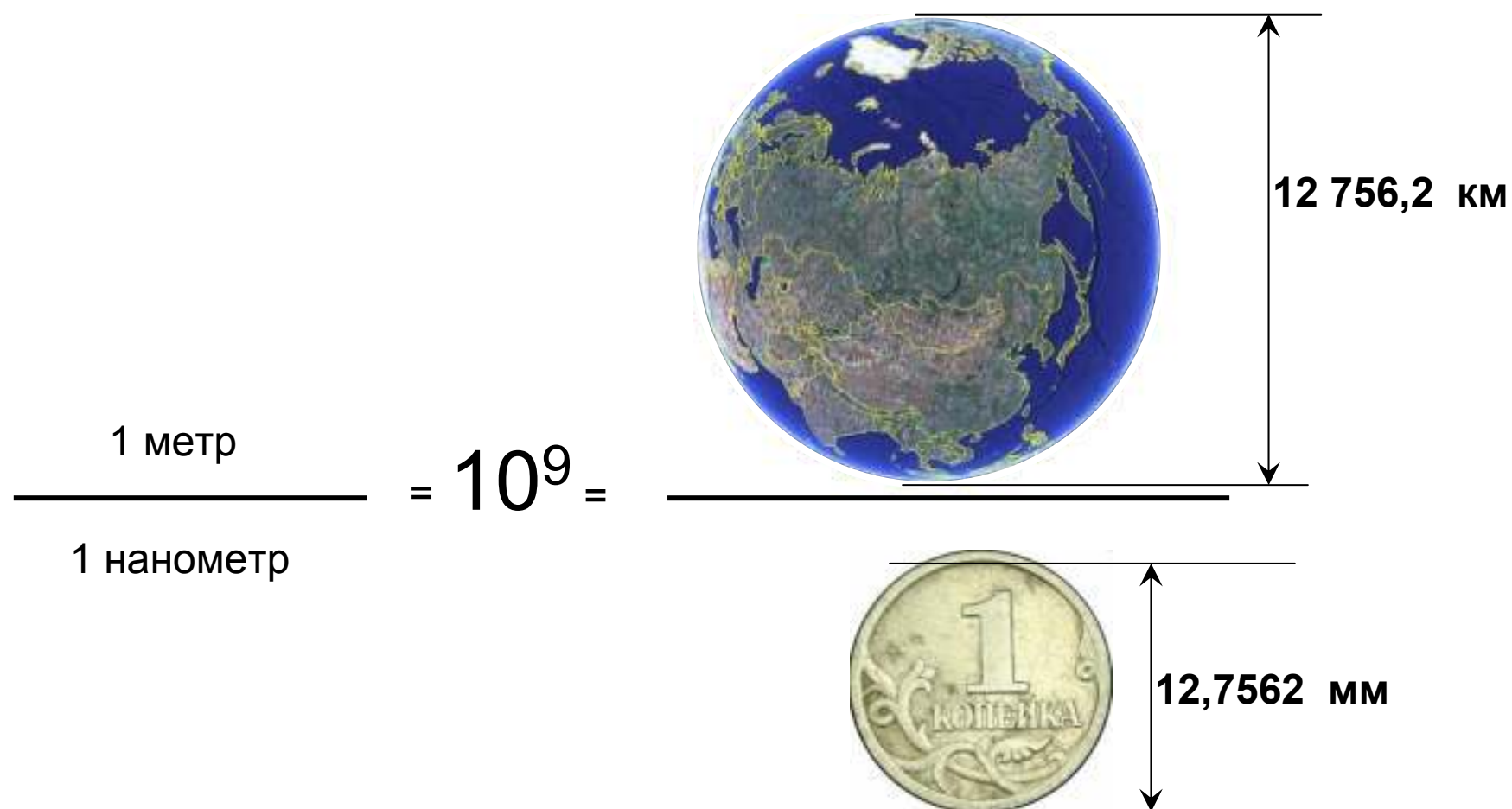
**Лекция 2:** Особенности физических взаимодействий на наномасштабах. Роль объема и поверхности в физических свойствах наноразмерных объектов. Механика нанобъектов. Механические колебания и резонансы в наноразмерных системах. Сила трения. Кулоновское взаимодействие. Оптика нанобъектов. Соотношение длины волны света и размеров наночастиц. Различия в распространении света в однородных и наноструктурированных средах. Магнетизм нанобъектов.

**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



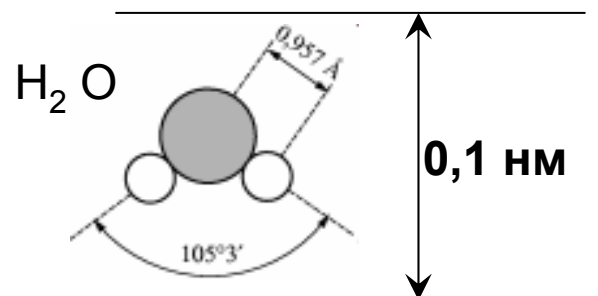
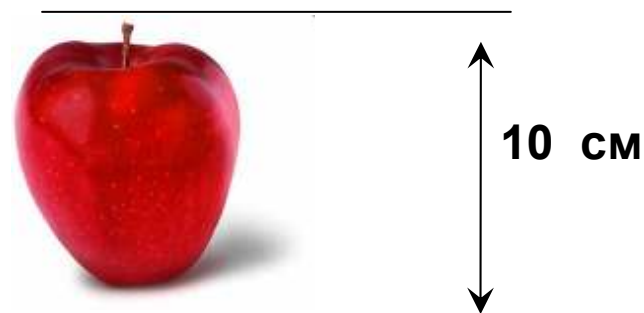
«Если при уменьшении объема какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу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

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

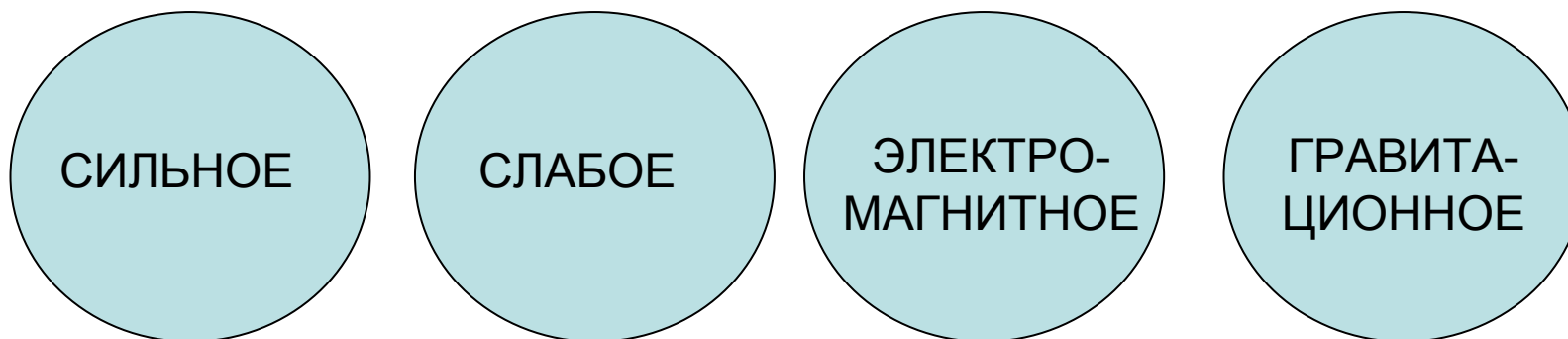
Линейный размер структурных единиц наноматериалов изменяется в пределах примерно от 1 до 1000 атомных (молекулярных) слоев.

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

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



## Особенности физических взаимодействий на наномасштабах



## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ

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

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

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

$$F_E = q_2 E$$

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

## ГРАВИТАЦИОННОЕ

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

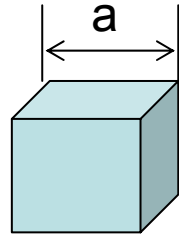
$$G = -6,673 \times 10^{-11} \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}^2}$$

$$F_T = mg$$

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

Роль объема и поверхности в физических свойствах наноразмерных объектов.

$$F_T = mg$$



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

$$V = a^3 = 10^{-24} \text{ м}^3$$

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

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

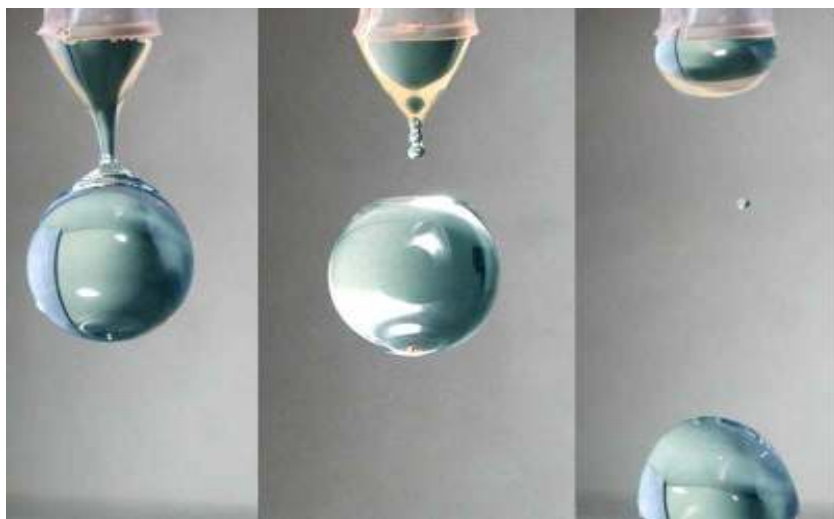
$$F_E = q_2 E \quad q_2 = e = 1,602217646 \times 10^{-19} \text{ Кл}$$

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



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

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



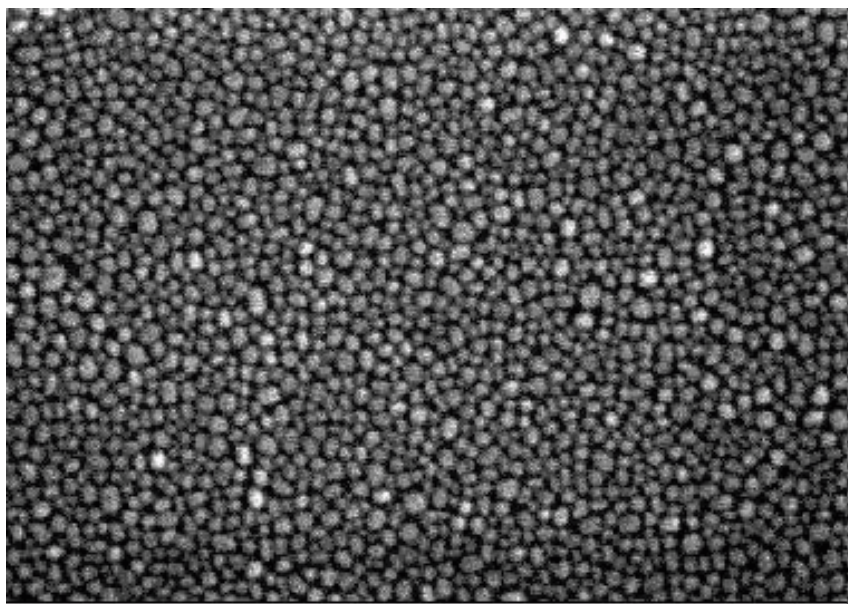
$$\Gamma = \frac{\text{Гравитация}}{\text{Пов.натяжение}} = \frac{\rho g (4\pi r^3 / 3)}{\sigma (2\pi r)} = \frac{2\rho g r^2}{3\sigma}$$

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

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

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

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



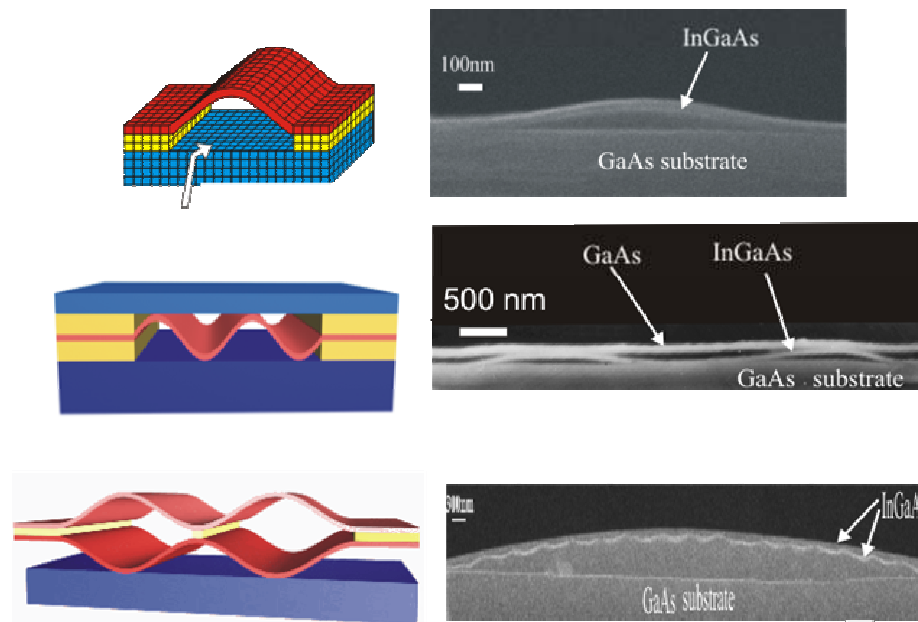
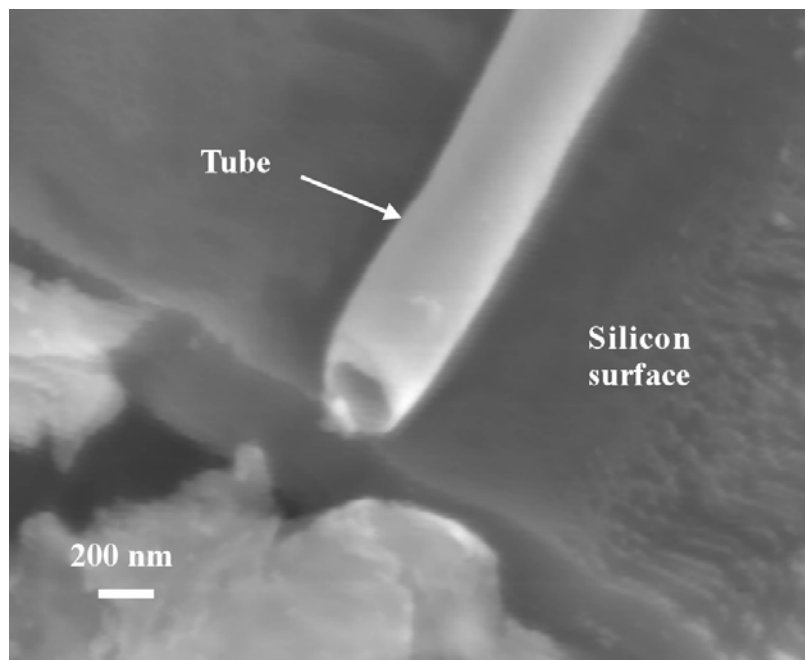
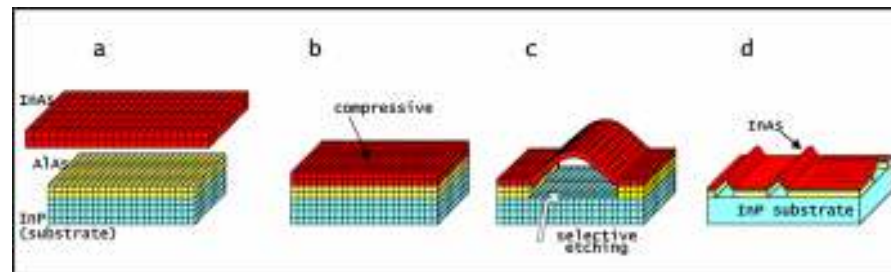
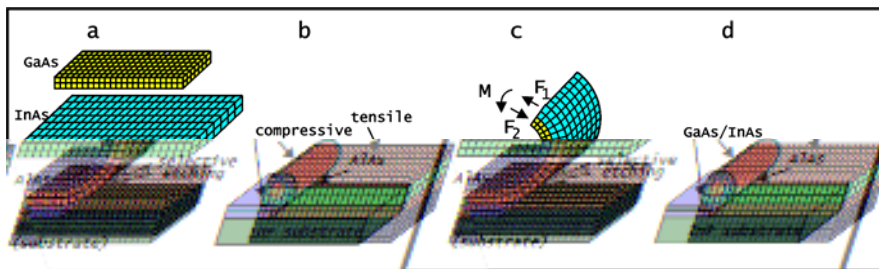
— 200 nm

Общее свойство тонких пленок –  
гранулярная структура.

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

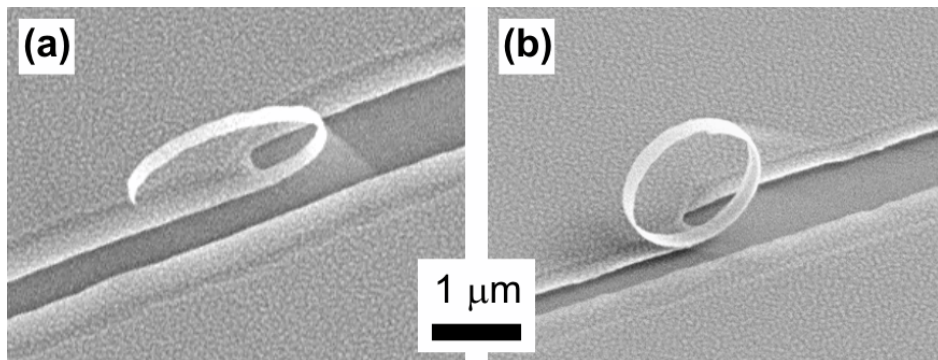
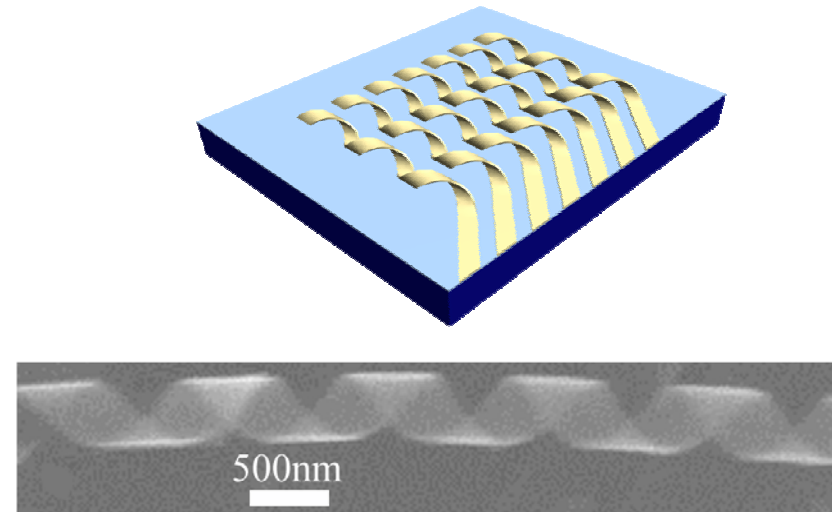
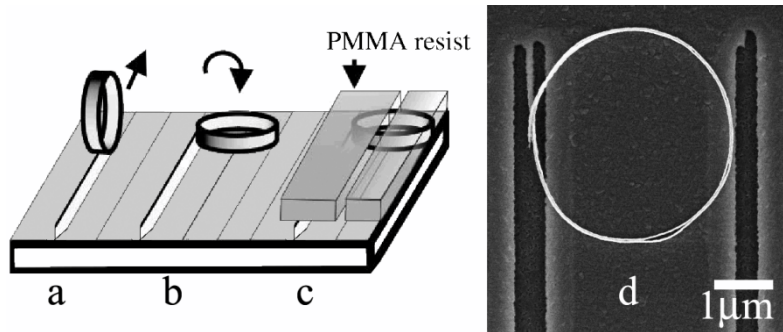
# Метод Принца (Виктор Яковлевич Принц, Институт физики полупроводников СО РАН)

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

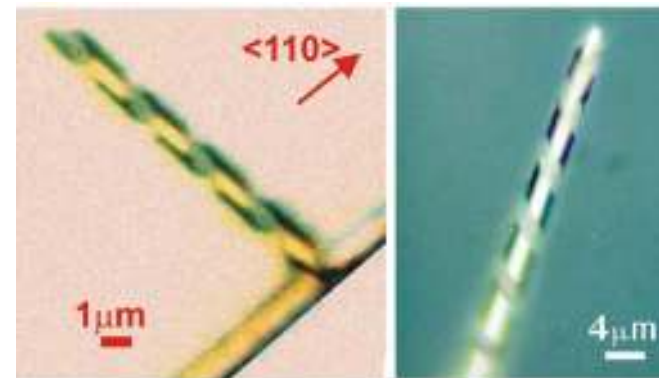




# Формирование кольцевых и спиральных структур

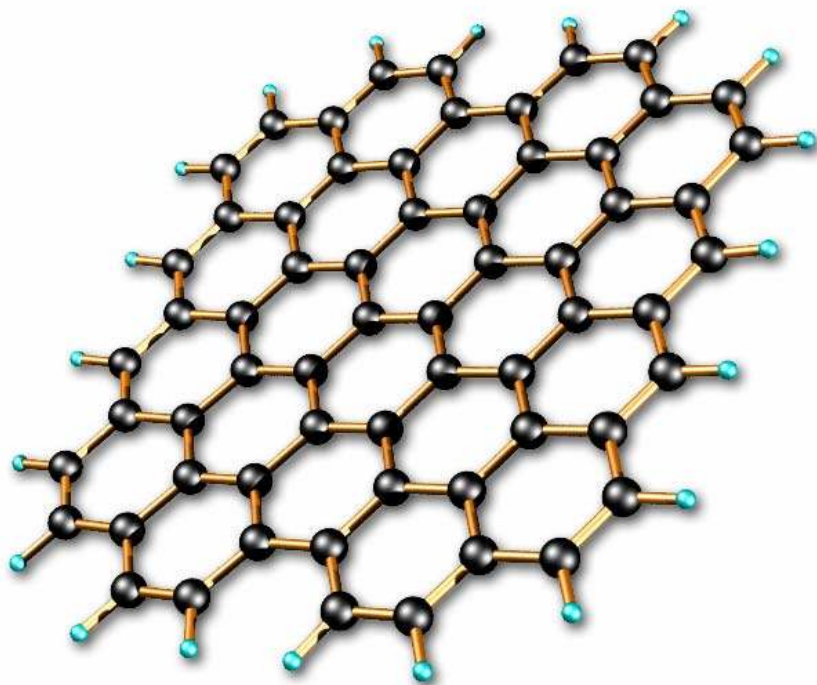


а) гибридное SiGe/Si/Cr кольцо, б) кольцо после удаления Cr

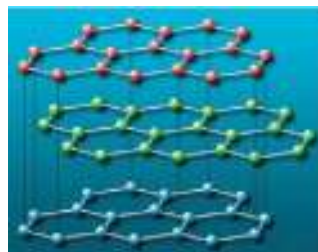


Спираль диаметром 7 нм

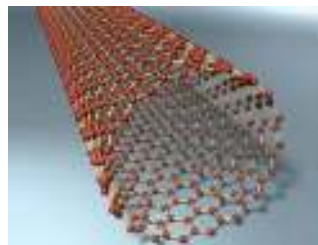
Графен (graphene) – моноатомный слой углерода



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



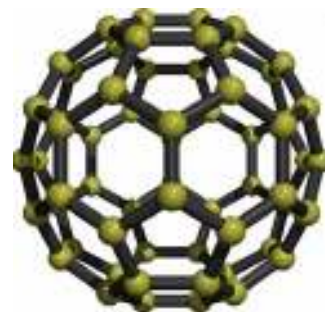
Графит – пакет из расположенных параллельно друг другу плоских слоев графена



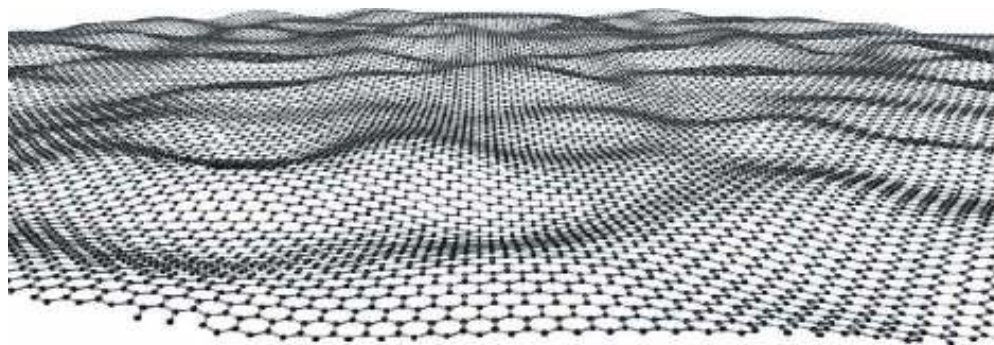
Углеродные нанотрубки – слои графена в виде цилиндров.



Углеродные наноконусы – слои графена конической формы.



Фуллерены – сферические образования из графена.



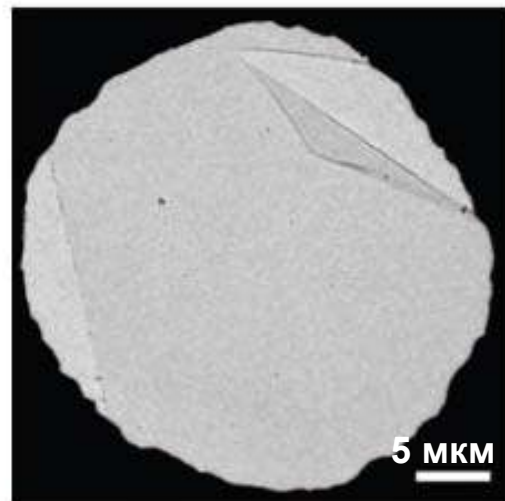
Nature, 2007, v. 446(1), p. 60.

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.

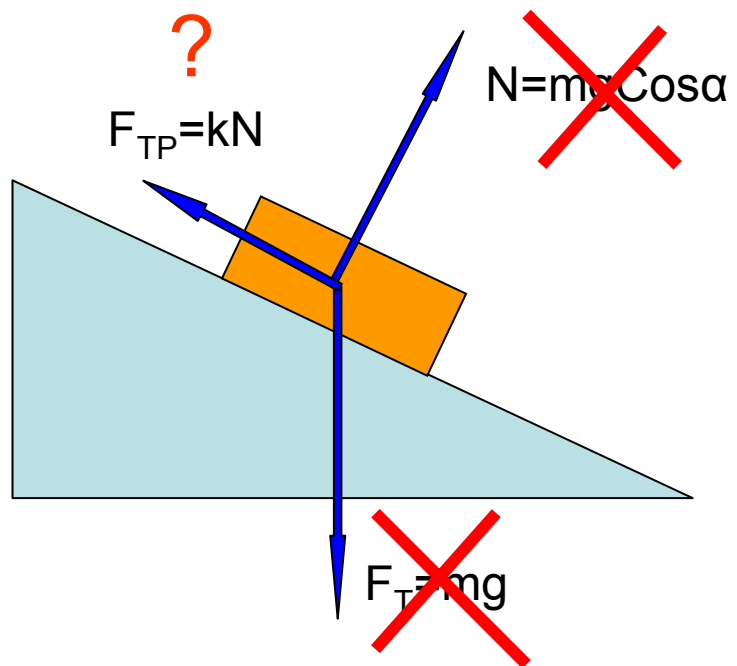
Толщина гофрированного слоя ~ 1 нм.



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

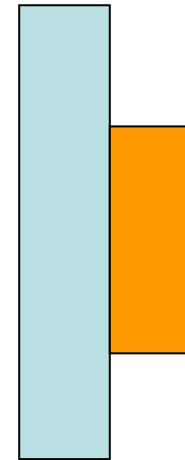
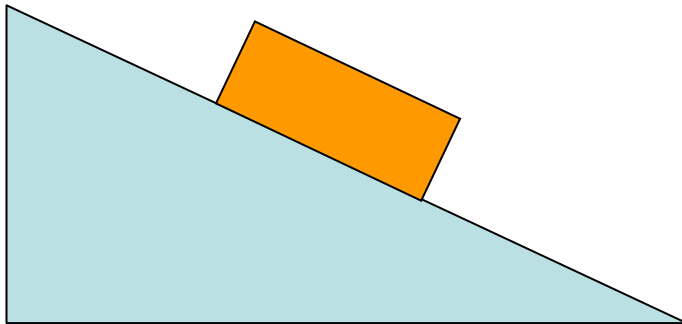
При отношении поперечных размеров к толщине  $10^5 \dots 10^7$  моноатомный слой графена способен выдержать без необратимых разрушений воздействие, измеряемое силой, существенно превышающей его собственный вес.

Сила трения в наномире.



Сила трения в наномире.

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

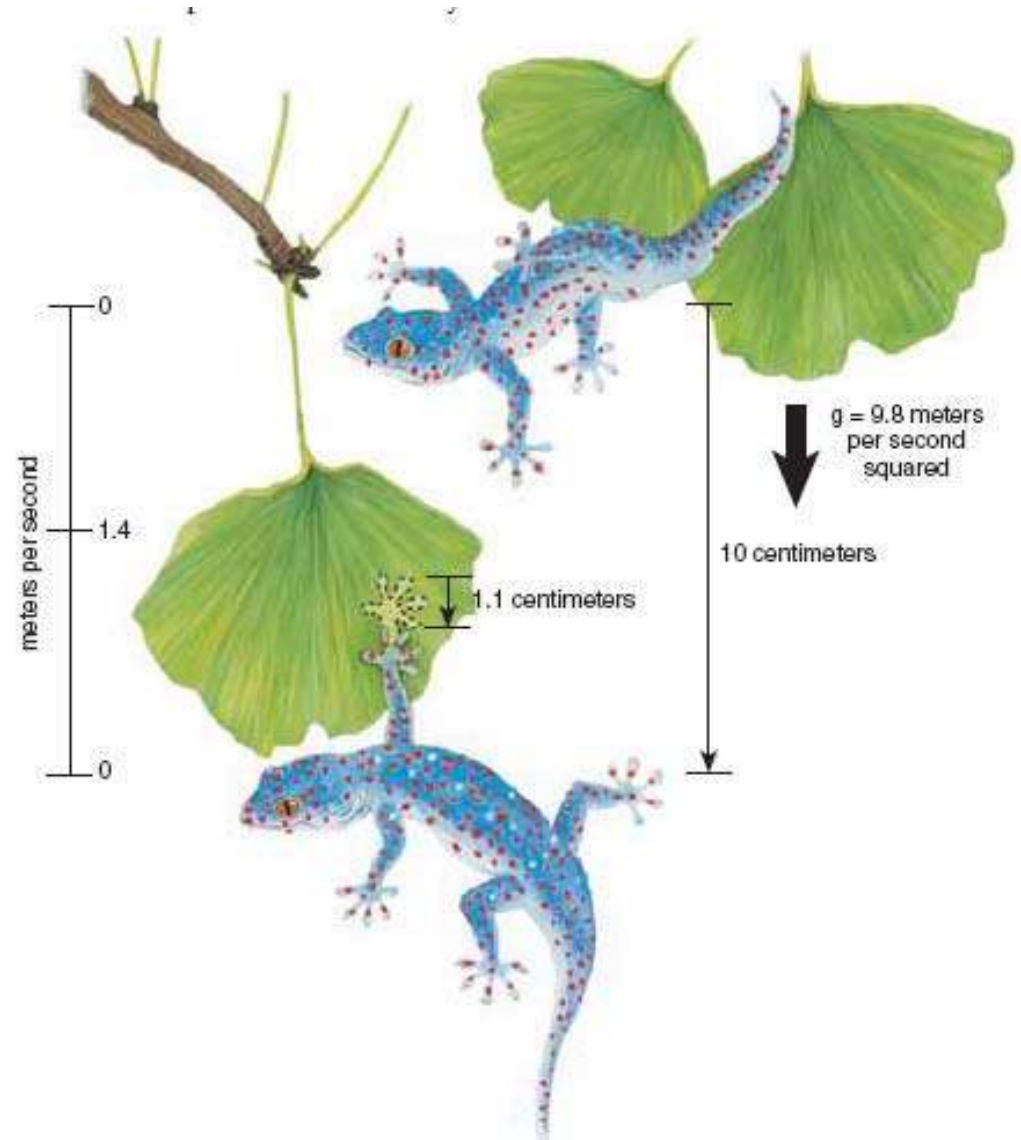


Площадь соприкасающихся поверхностей определяет величину их взаимодействия (силы трения).

## 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 ([К. Autumn, et al. *American Scientist*, 2006, 124] )

**МАКРО**



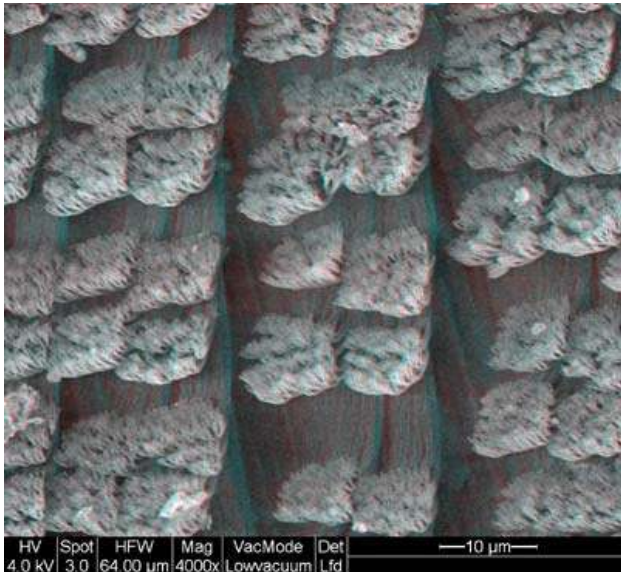
**МЕЗО**



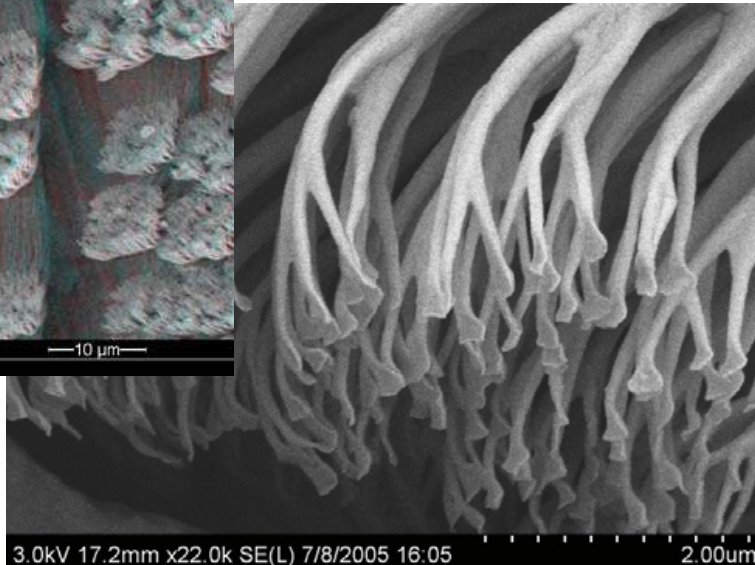
**МИКРО**



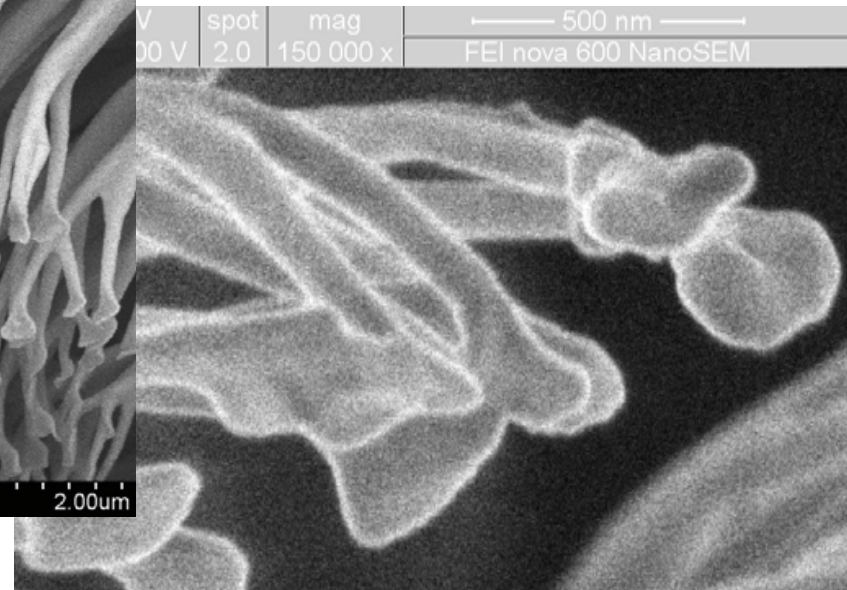
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**



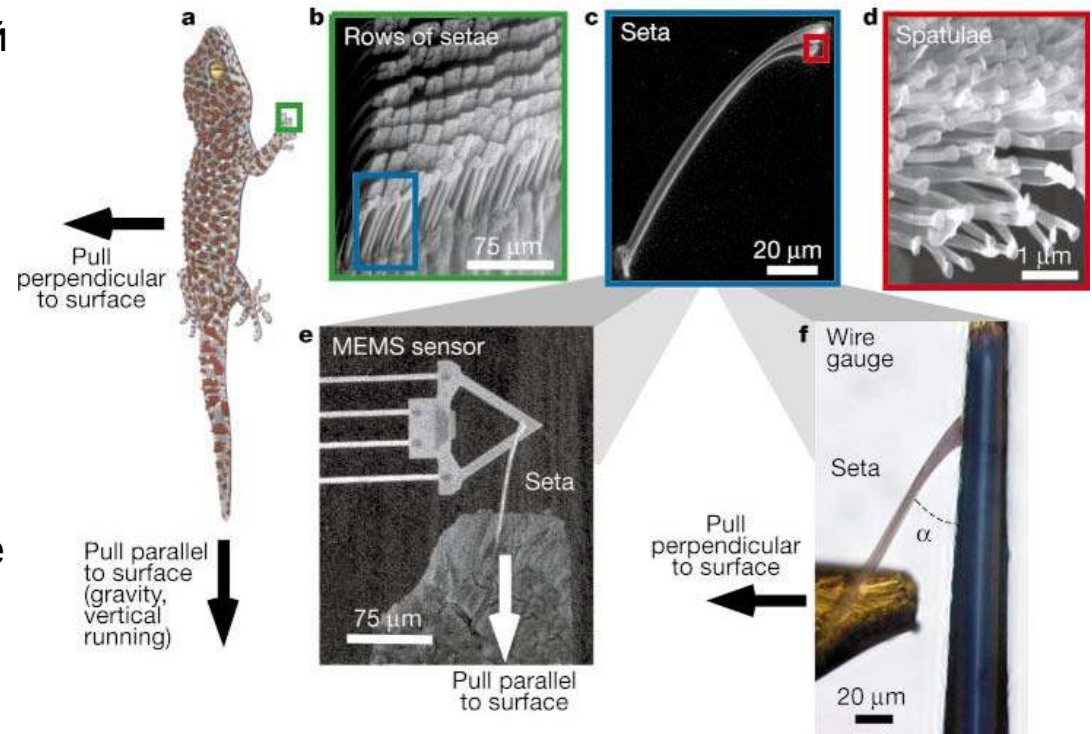
**НАНО**



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  $6,5 \times 10^6$  на каждой лапе, что эквивалентно усилию по ее отрыву в **1300 Н**.

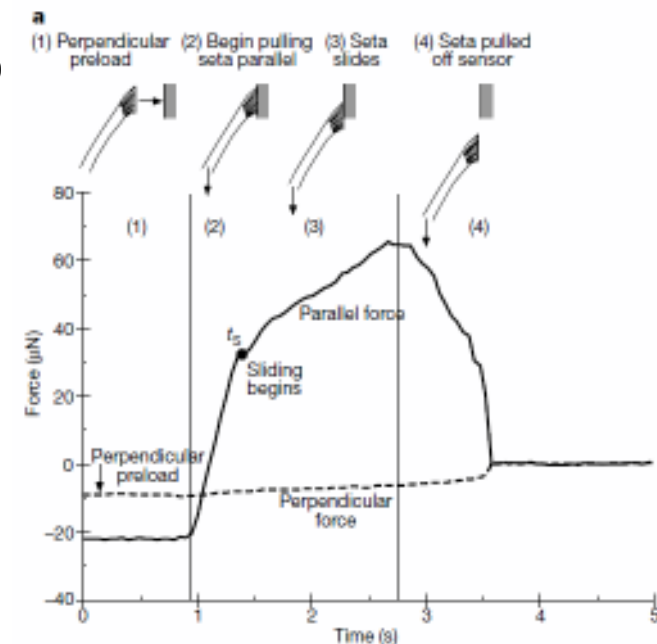
Для удержания на поверхности ящерице достаточно использовать 2000 щетинок на каждой лапе, т.е. менее 0,04% от их общего количества.



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.

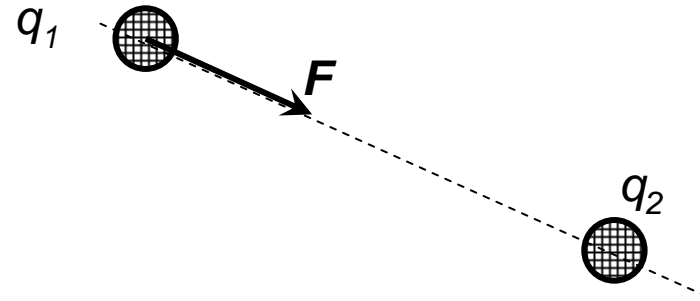


[Nature, 2000, v. 405, p. 681]

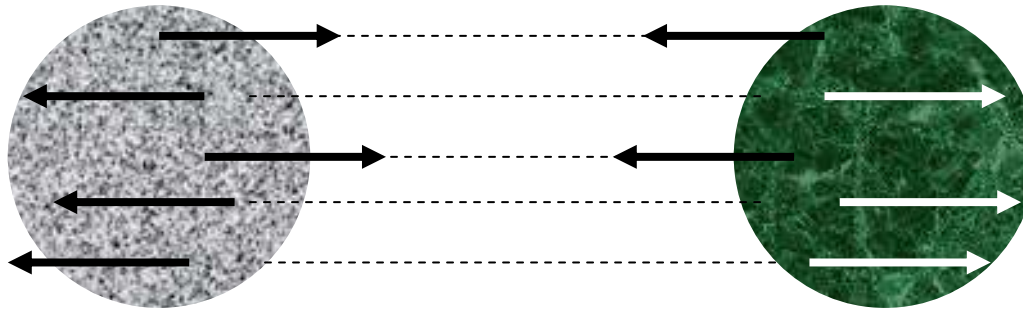


## Взаимодействие точечных зарядов - Закон Кулона

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

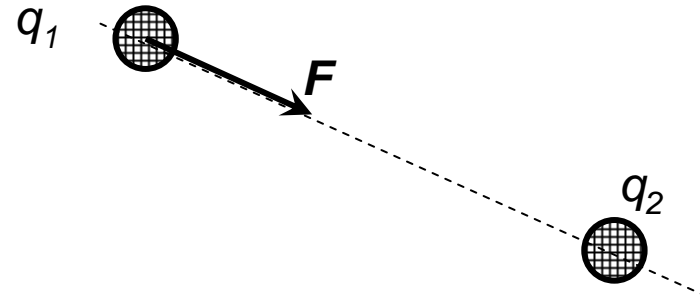


## Взаимодействие незаряженных объектов (атомов, молекул, наночастиц)

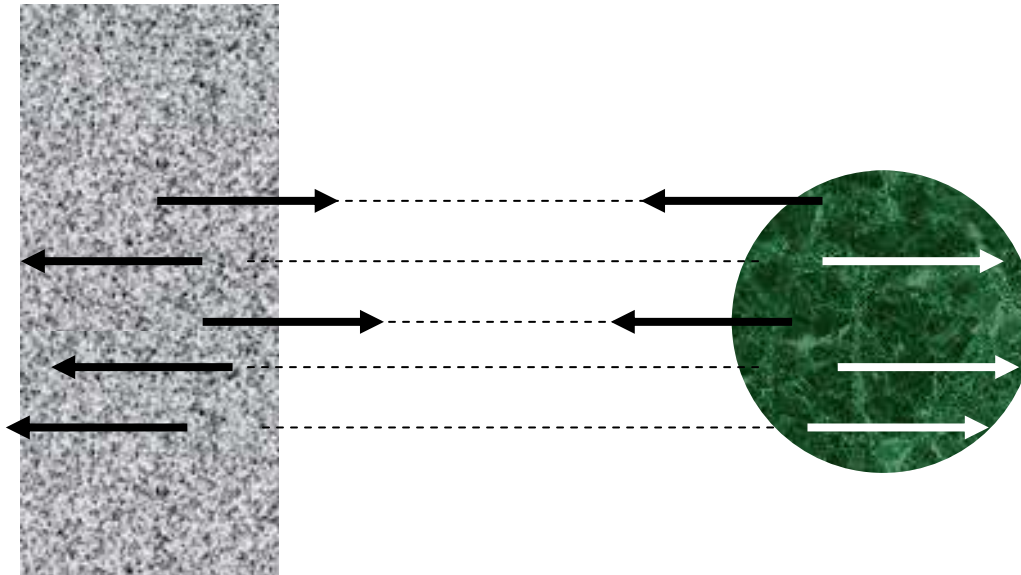


## Взаимодействие точечных зарядов - Закон Кулона

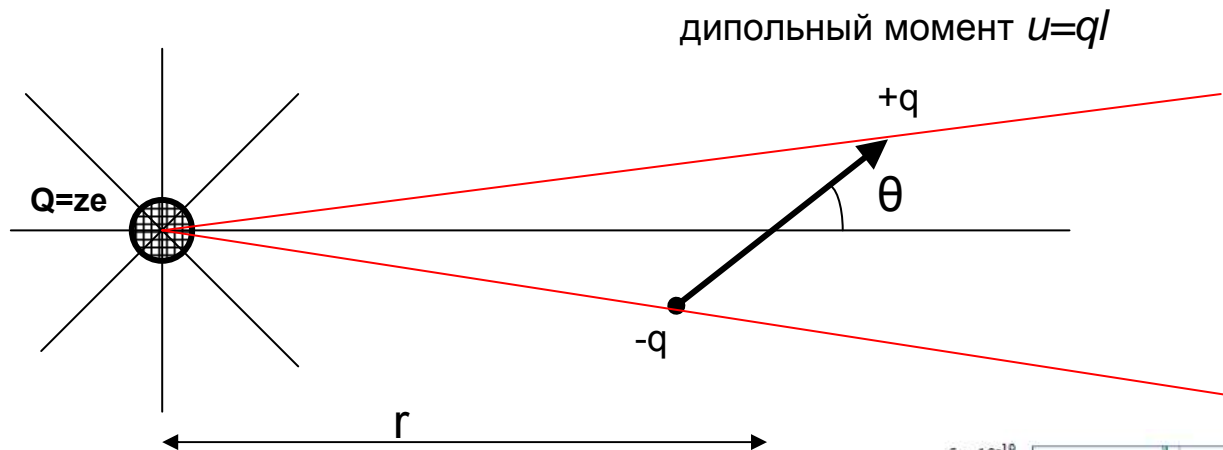
$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{R^2}$$



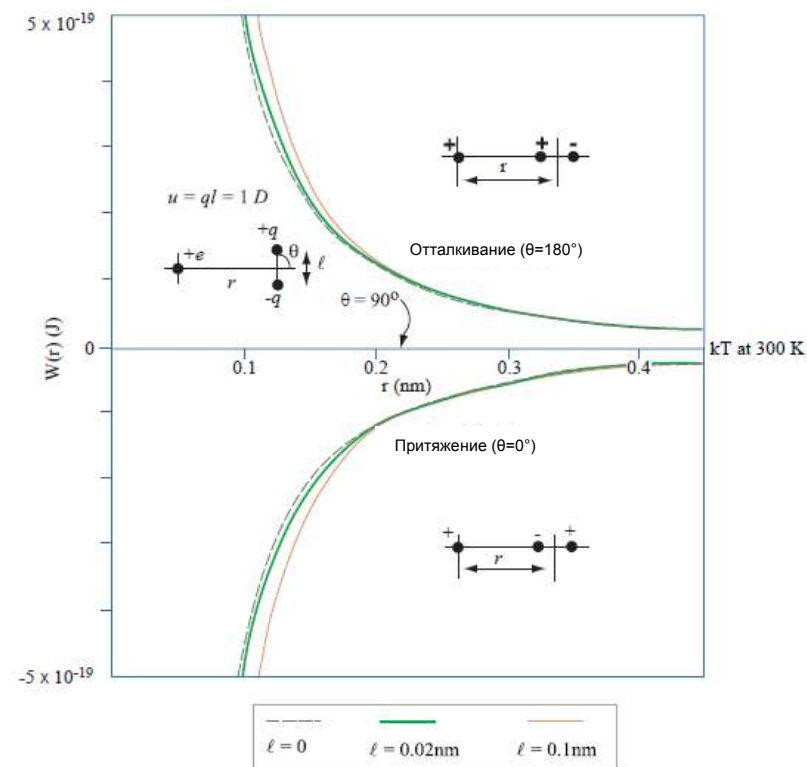
## Взаимодействие незаряженных объектов (атомов, молекул, наночастиц)



# Взаимодействие точечного заряда и диполя

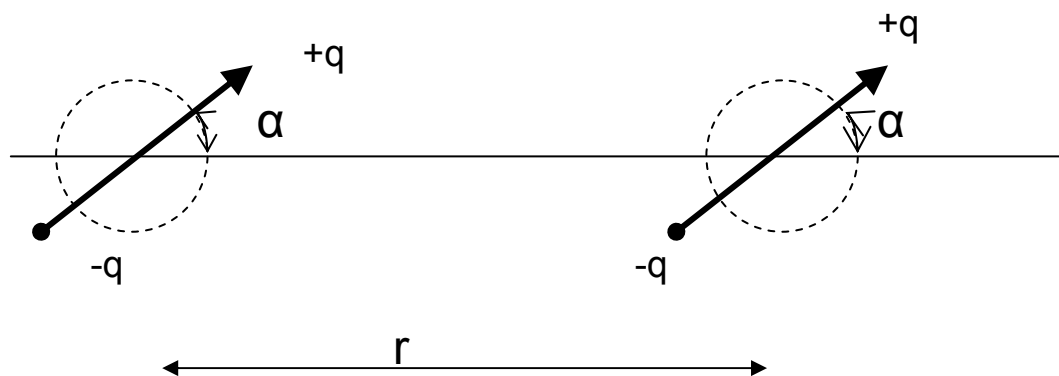


$$W(r) = - \left( \frac{Qu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0} \right) r^{-2}$$



# Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

дипольный момент  $u=ql$



$$w(r)_{ВДВ} = w(r)_{ориентация} + w(r)_{индукция} + w(r)_{дисперсия}$$

$$w(r)_{ориентация} = \left( \frac{-u^2 \alpha}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_o r^{-6}$$

Энергия взаимодействия двух свободной вращающихся диполей;

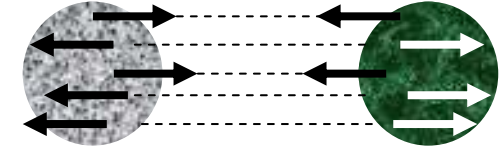
$$w(r)_{индукция} = \left( \frac{-u^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_u r^{-6}$$

Энергия взаимодействия свободно вращающегося и индуцированного диполей;

$$w(r)_{дисперсия} = \left( \frac{-3h\nu\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_d r^{-6}$$

Энергия взаимодействия двух индуцированных диполей.

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

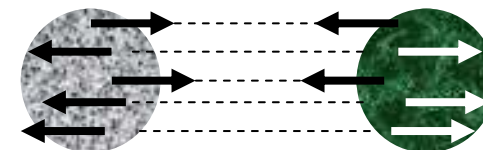
Сила взаимодействия:

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

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

$k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  Дж / К

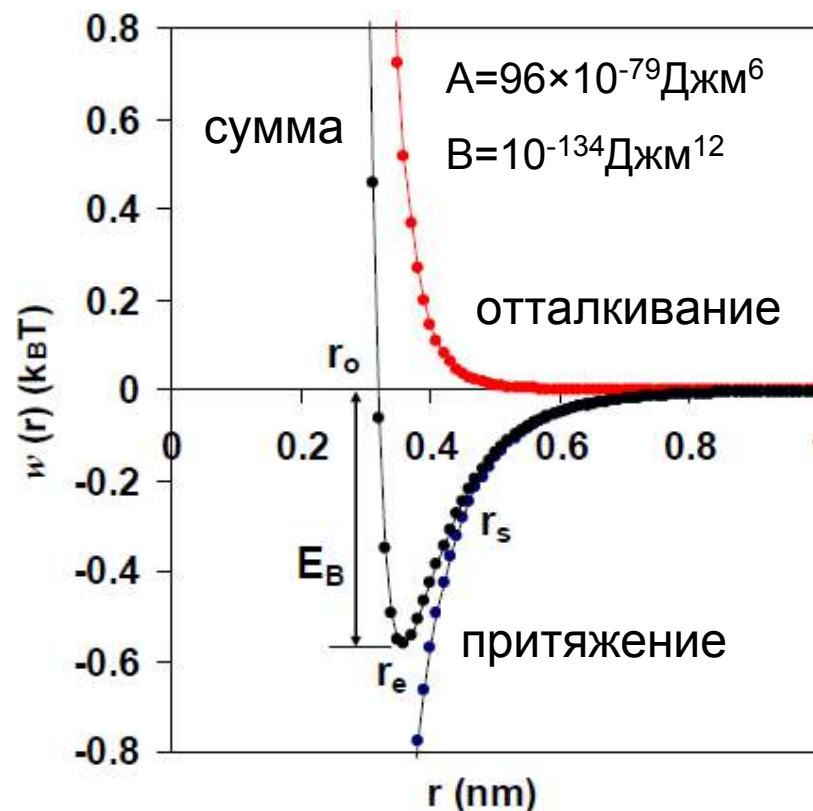
$T$  – температура (К)

$E_B$  – связывающая \_ энергия

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

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

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



## Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

$$w(r)_{ВДВ} = w(r)_{ориентация} + w(r)_{индукция} + w(r)_{дисперсия}$$

$$w(r)_{ориентация} = \left( \frac{-u^2 \alpha}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_o r^{-6}$$

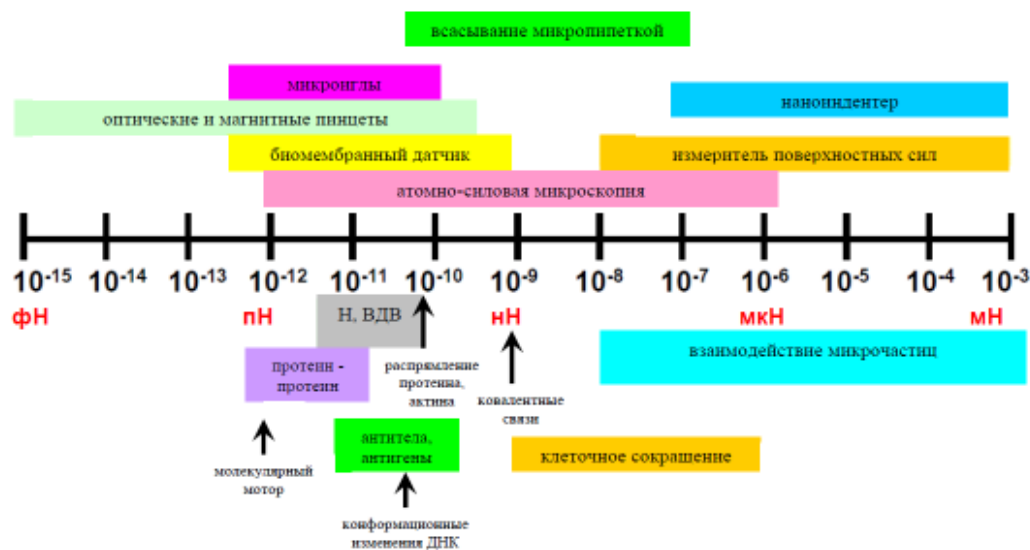
Энергия взаимодействия двух свободной вращающихся диполей;

$$w(r)_{индукция} = \left( \frac{-u^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_u r^{-6}$$

Энергия взаимодействия свободно вращающегося и индуцированного диполей;

$$w(r)_{дисперсия} = \left( \frac{-3h\nu\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \right) r^{-6} = C_d r^{-6}$$

Энергия взаимодействия двух индуцированных диполей.



Характерные величины сил в различных наномеханических устройствах.

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

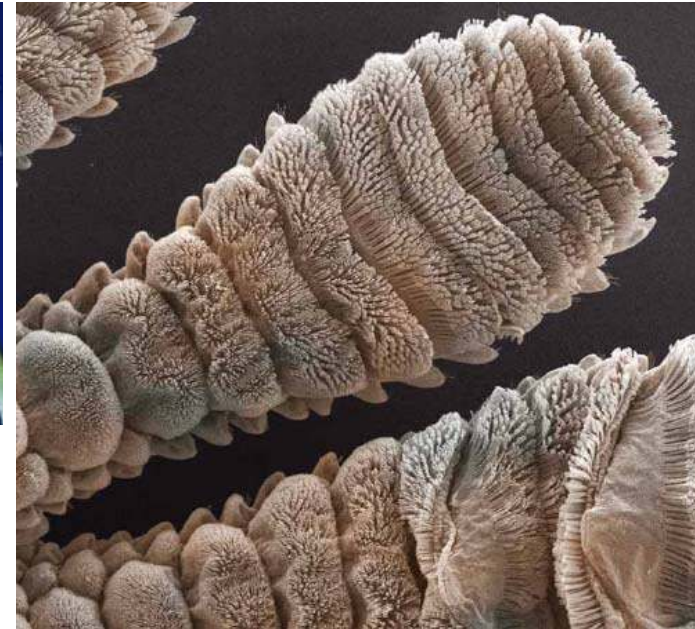
**МАКРО**



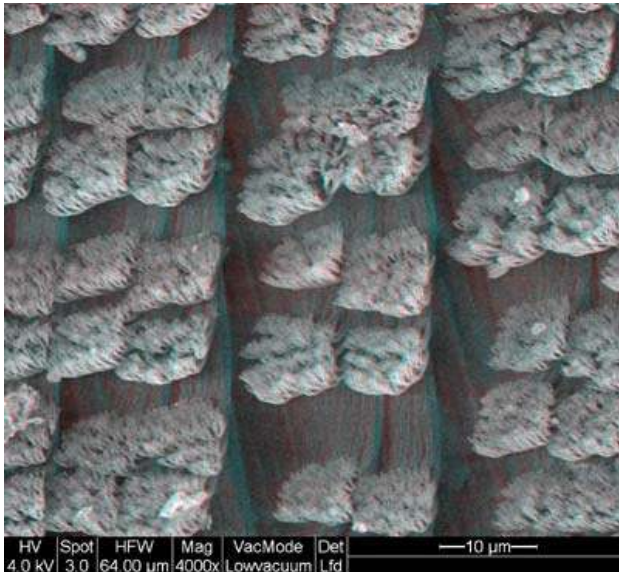
**МЕЗО**



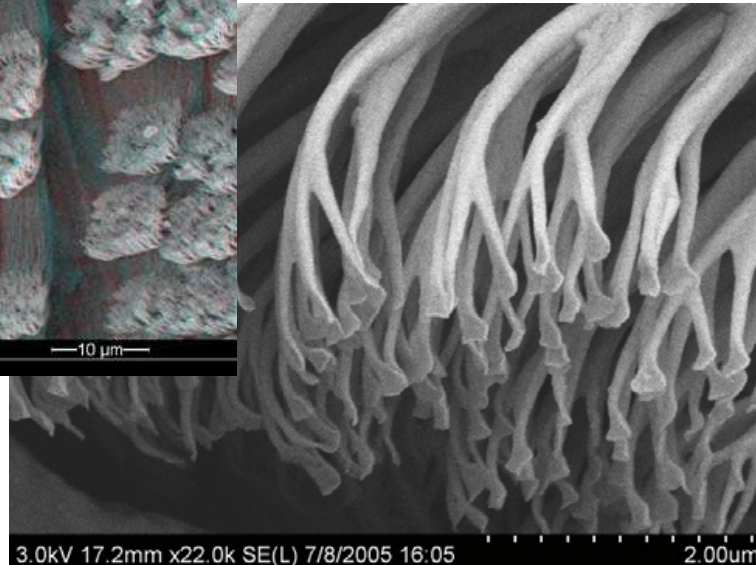
**МИКРО**



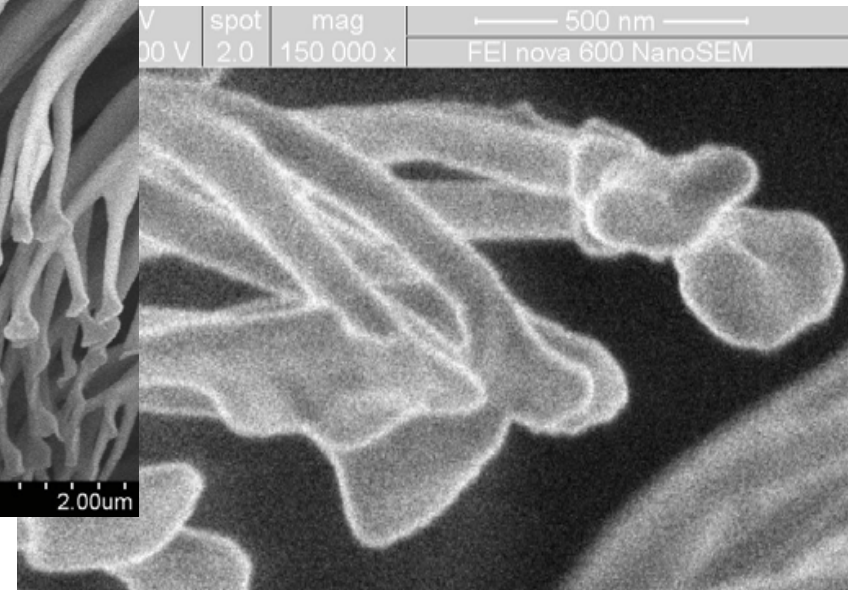
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**

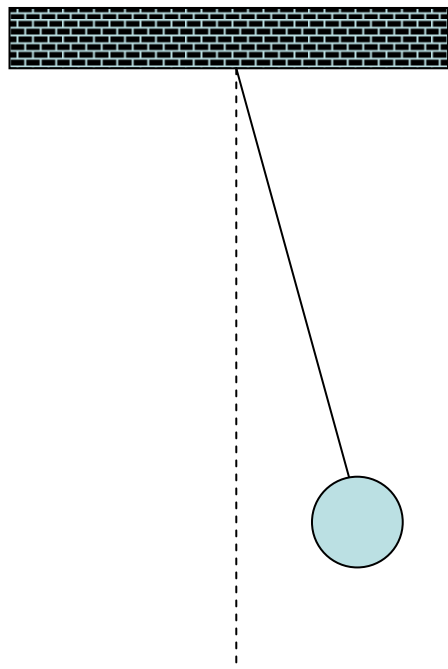


**НАНО**





## Механические колебания и резонансы в наноразмерных системах



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

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

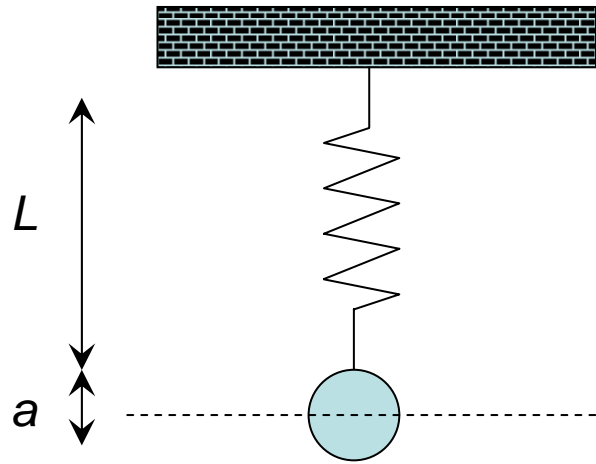
$$g = 9,8 \frac{\mathcal{M}}{c^2}$$

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

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

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

## Механические колебания и резонансы в наноразмерных системах



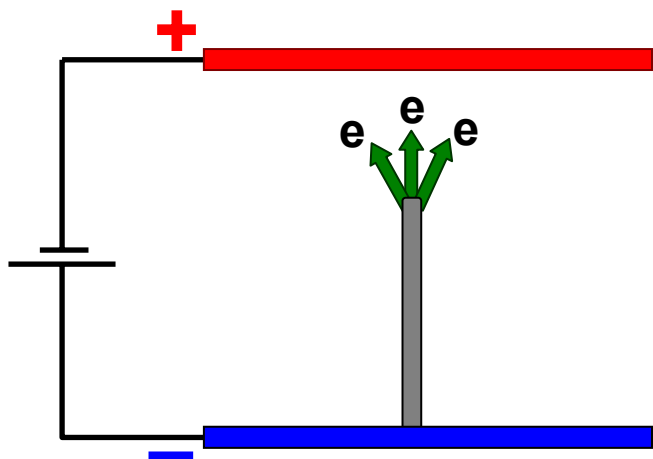
$$\omega = (k / m)^{1/2}$$

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

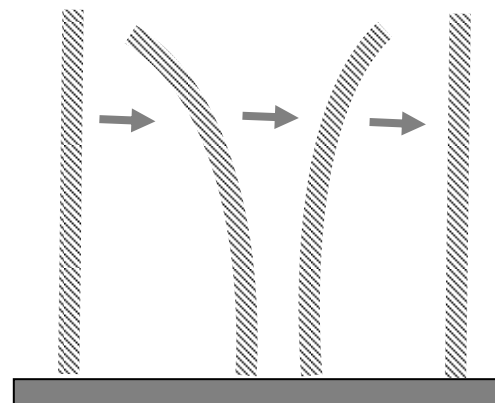
$$a \approx L \Rightarrow \left\langle \begin{array}{l} m \propto L^3 \\ k \propto L \end{array} \right\rangle \Rightarrow \omega \propto L^{-1}$$

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.

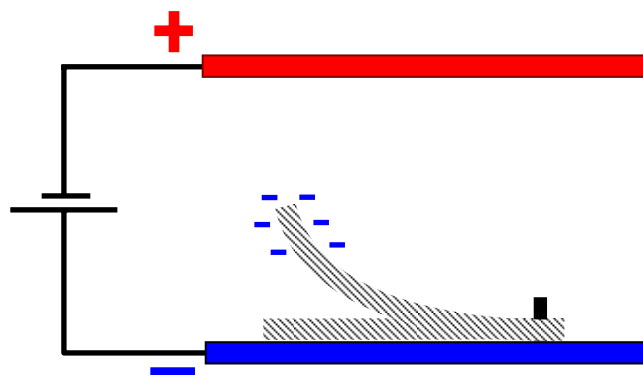
## Эмиссия электронов из наноразмерных острий



## Гибкость наноразмерных острий

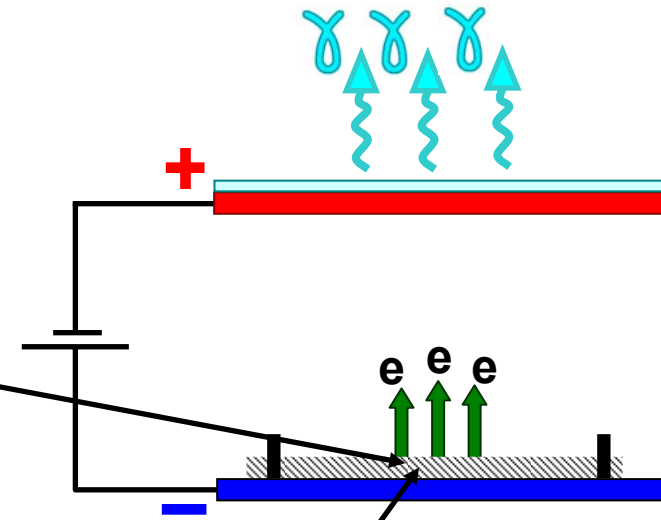
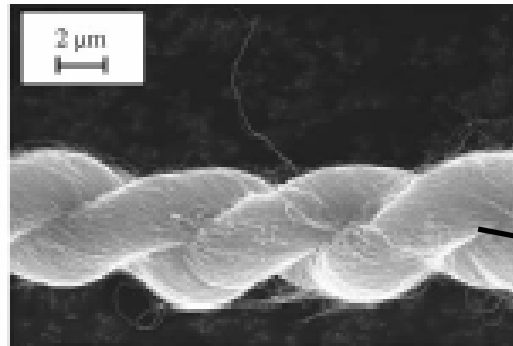
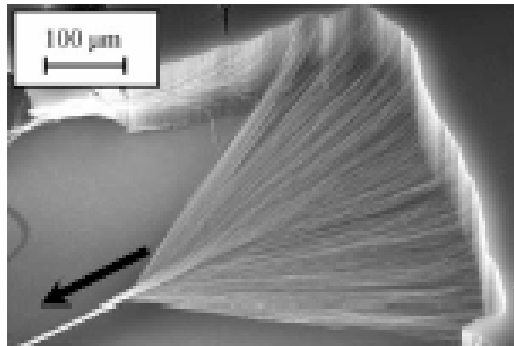


## Отклонение под действием электростатического притяжения

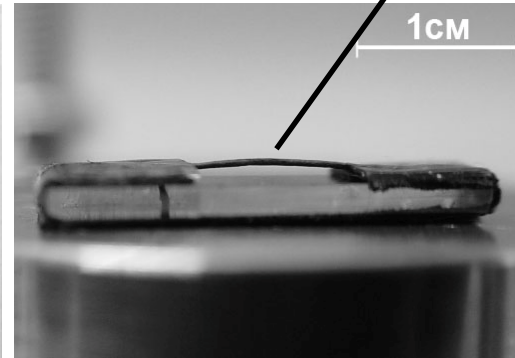
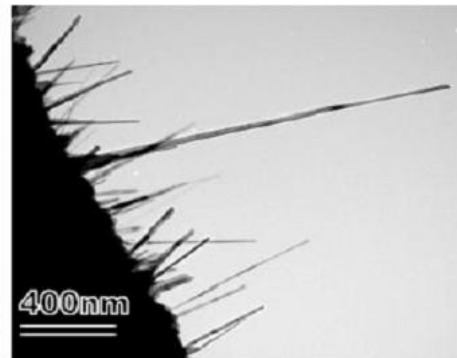
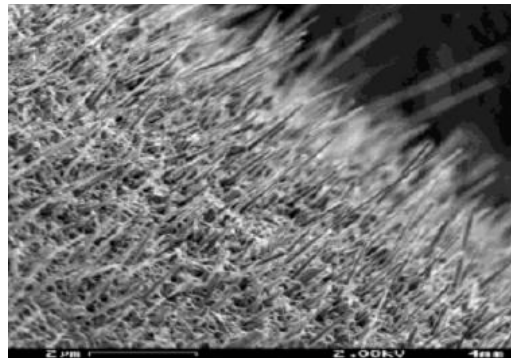


# Макроскопические катоды с наноостриями

## Нити из углеродных нанотрубок

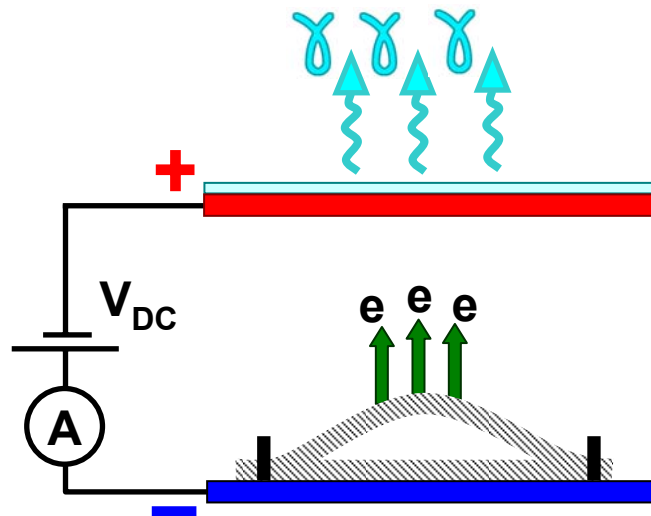


## Металлическая фольга с наноостриями

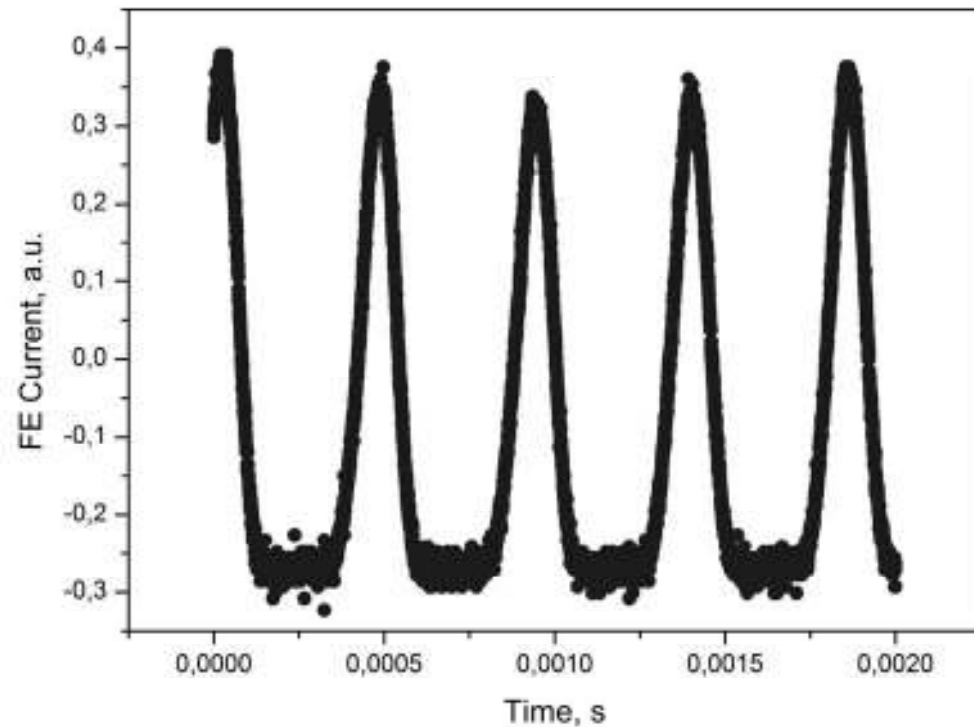


# Осцилляции эмиссионного тока под действием постоянного напряжения

Свечение анода

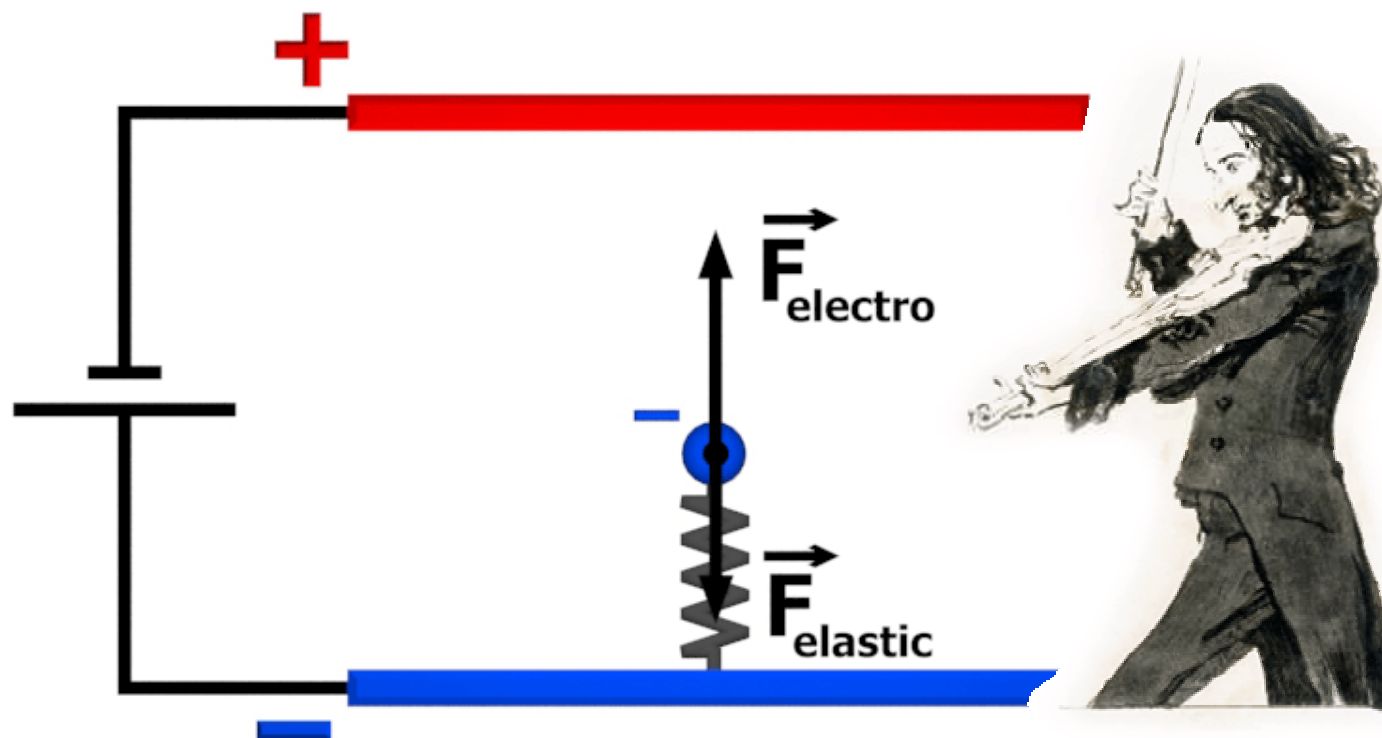


Временная зависимость тока эмиссии при постоянном напряжении

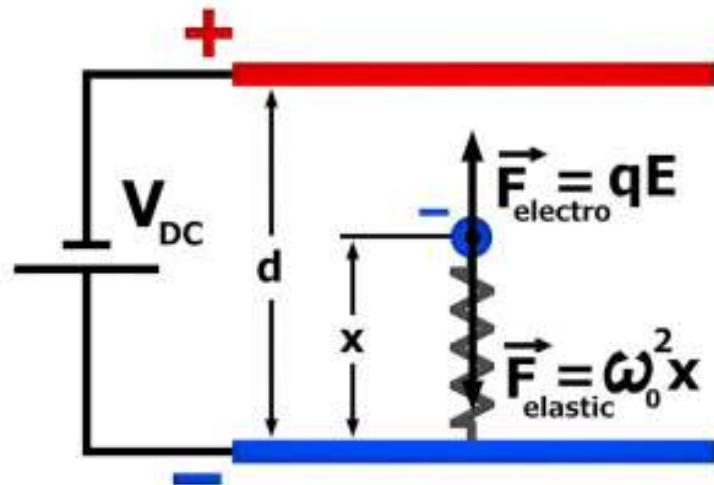


$f \sim 20\text{кГц}$

# Автоколебания в электромеханической наносистеме



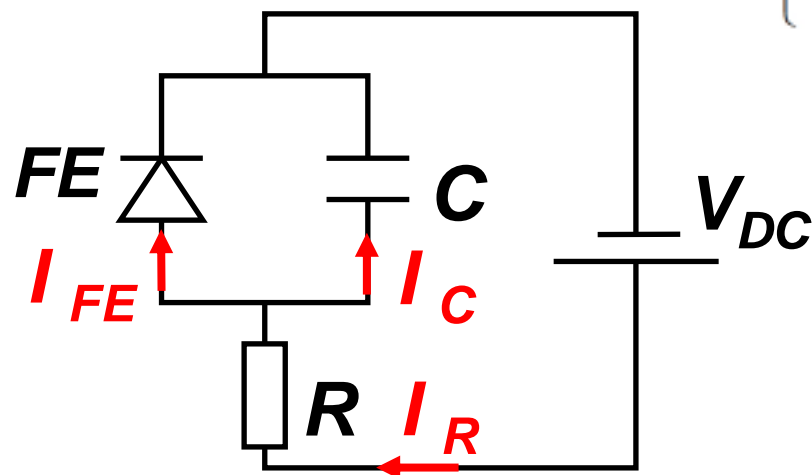
# Автоколебания в электромеханической наносистеме



$$m\ddot{x} = F_{elastic} + F_{electro}$$



$$\begin{cases} m\ddot{x} = -k\Delta x + qE = -m\omega_0^2(x - x_0) + c(x)V^2 \frac{x}{rd} \\ \frac{V_{DC} - V}{R} = C_1 \left(\frac{xV}{rd}\right)^2 \exp(-C_2 \left(\frac{xV}{rd}\right)^{-1}) + \frac{d}{dt}(Vc(x)) \end{cases}$$

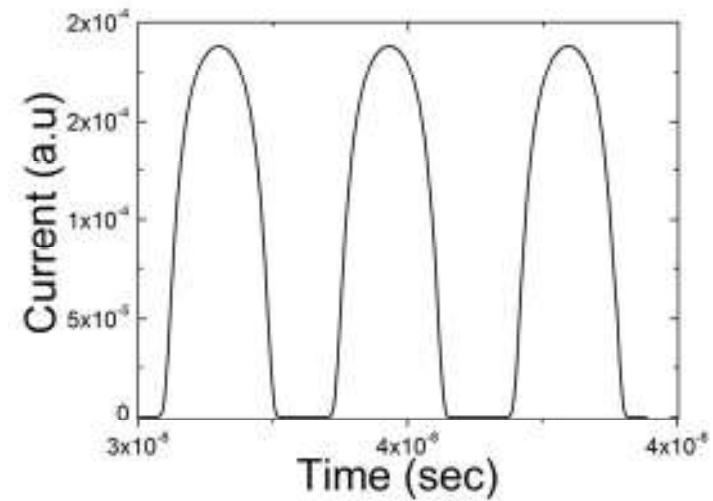
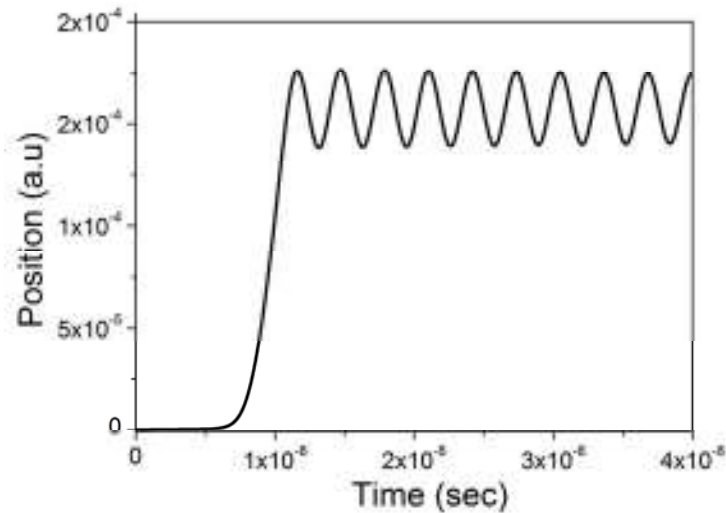


$$I_R = I_{FE} + I_C$$

$$V_{DC} - IR = V$$

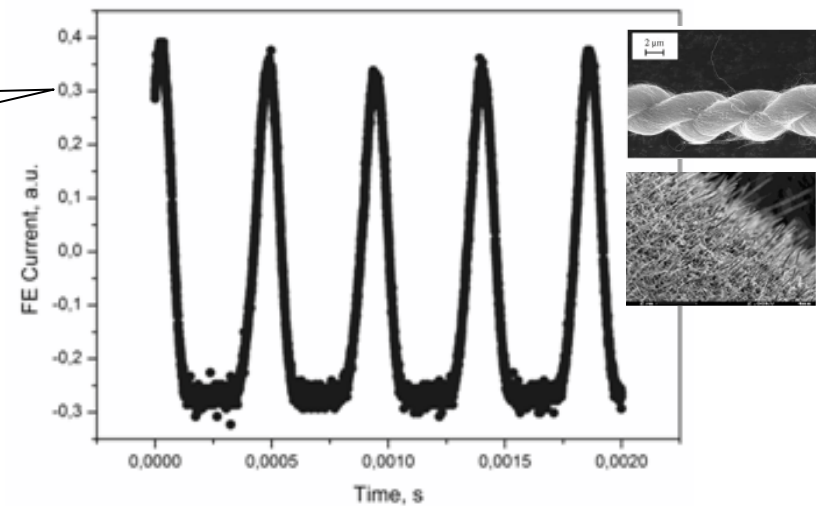
# Автоколебания в электромеханической наносистеме

## Компьютерное моделирование автоколебательного режима



Экспериментальные  
данные

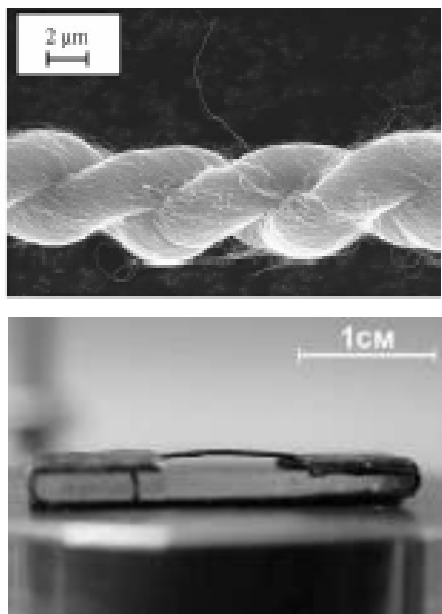
$$\omega \sim 1/L$$





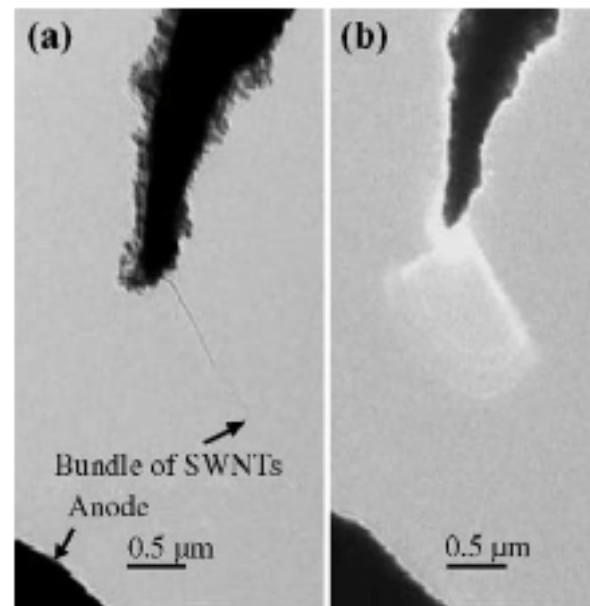
# Автоколебания в электромеханической наносистеме

## Макро-эмиттер



$\omega \sim \text{кГц}$

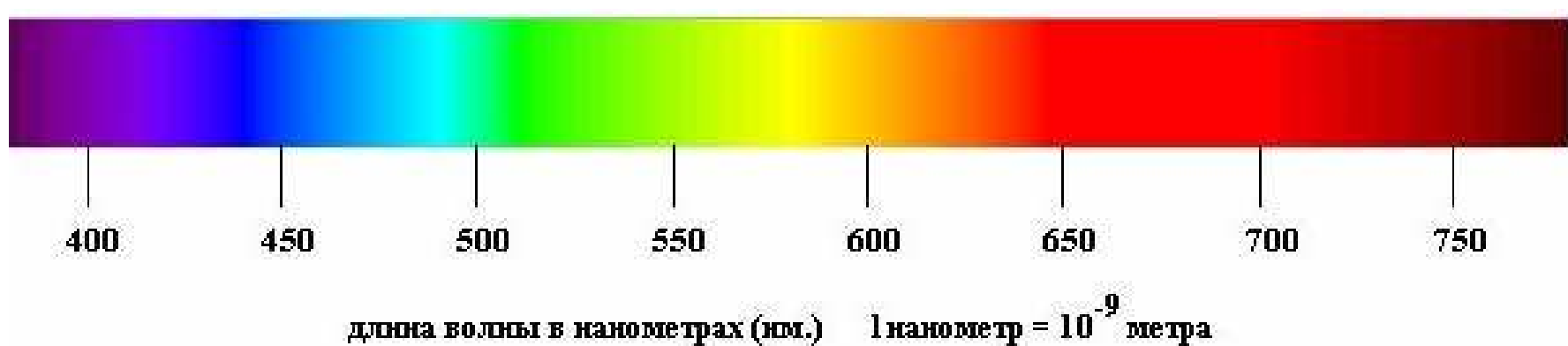
## Нано-эмиттер



$\omega \sim \text{мм/нм кГц} \sim \text{ГГц}$

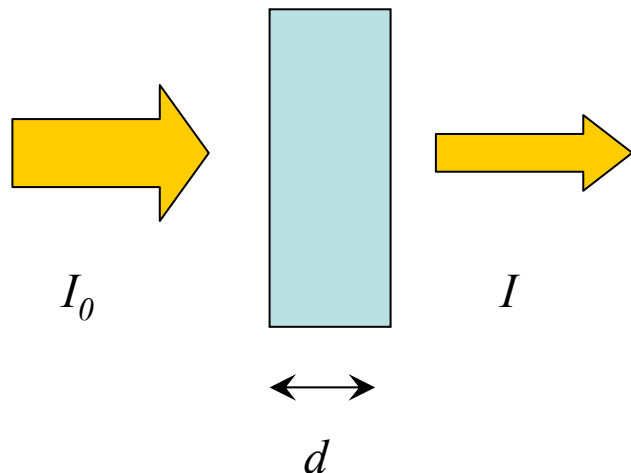
[Saito et al., DRM 14 (2005)]

## Особенности оптических свойств наноматериалов



Для наноматериалов приближение  
однородной среды оказывается  
неадекватным.

## Поглощение света



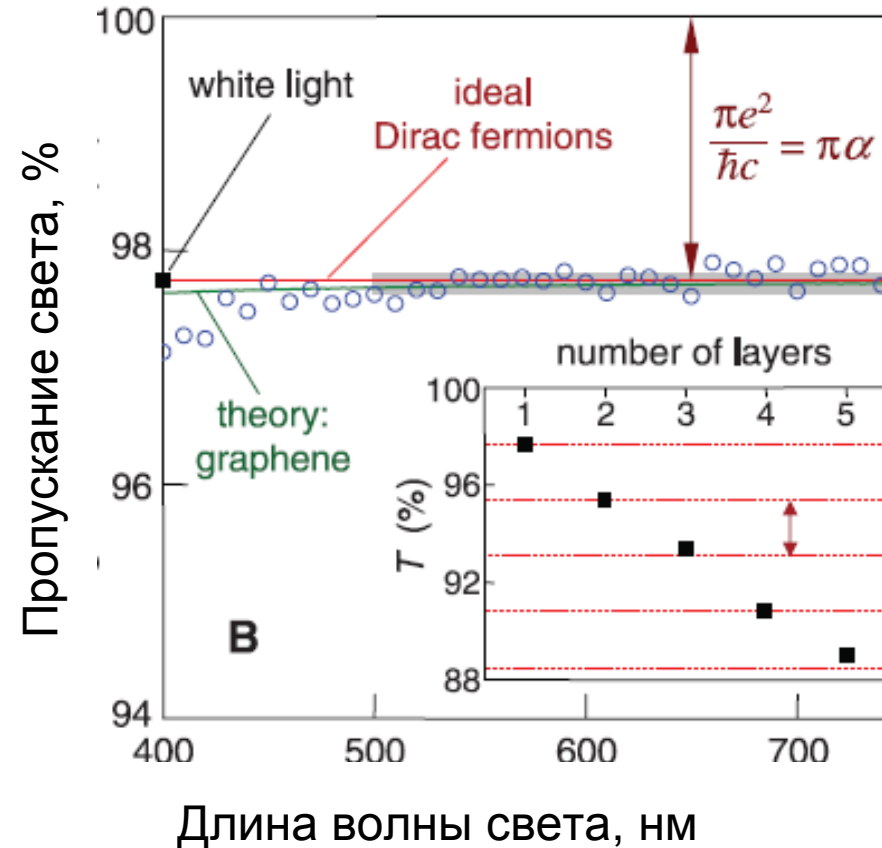
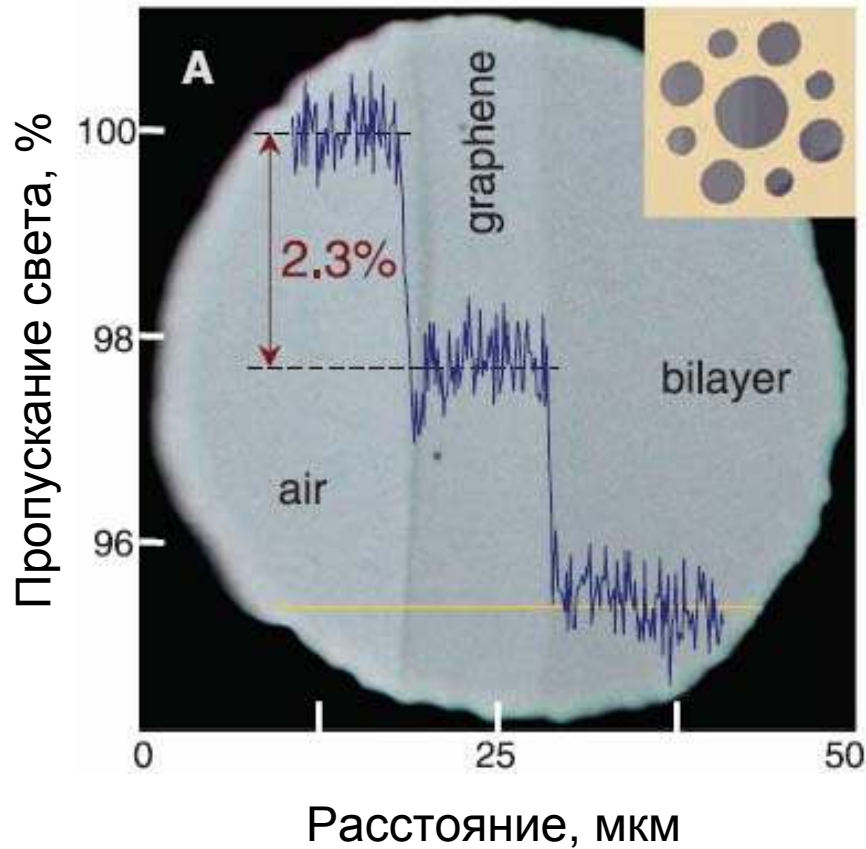
Закон Бугера-Ламберта

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

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

$k$  – показатель поглощения

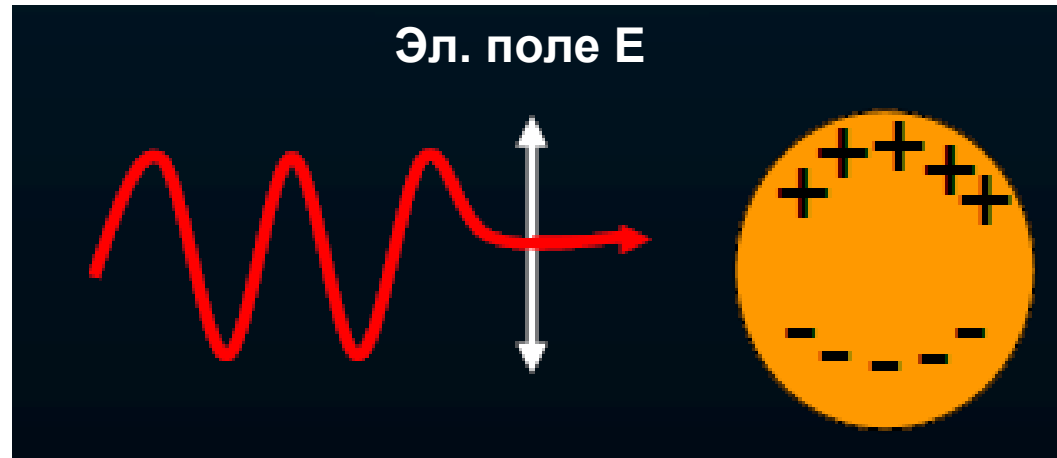
# Поглощение света в моно-атомном графене



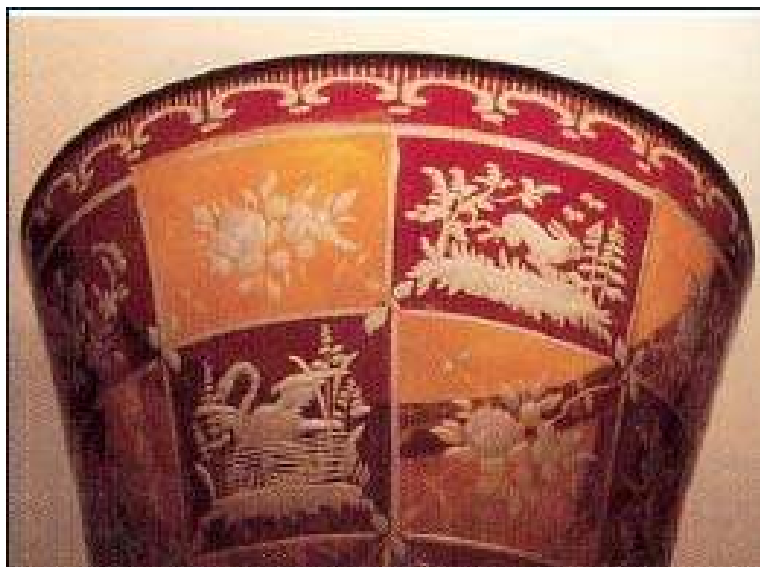
[Science, 2008, v. 320, p. 1308]

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

## Взаимодействие света с нанокластерами

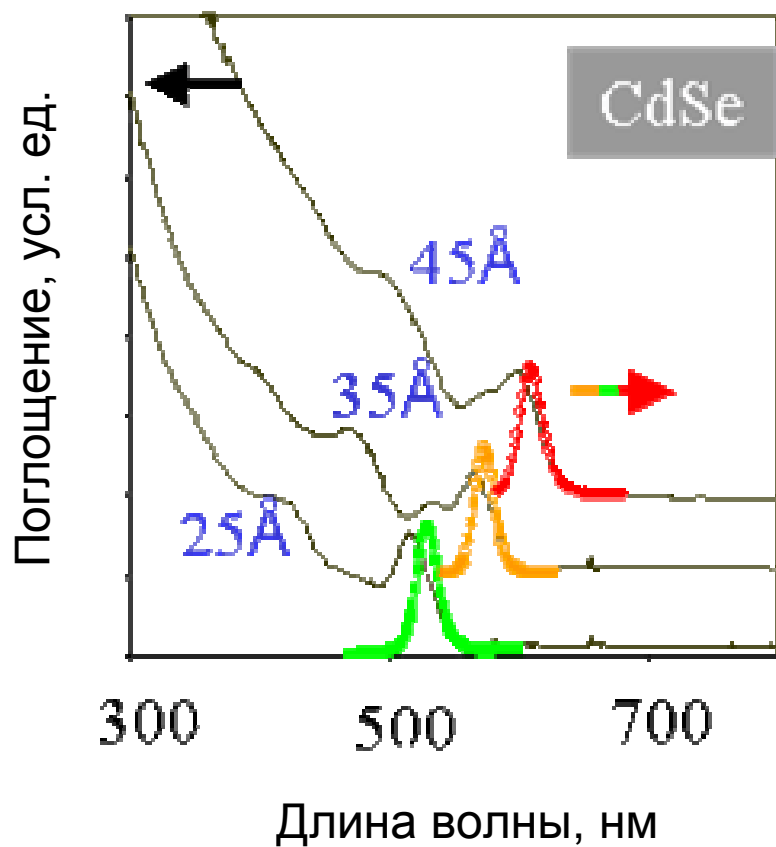


Поглощение увеличивается, для длин волн соразмерных с величиной наночастиц.



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

## Оптические свойства нанокластеров

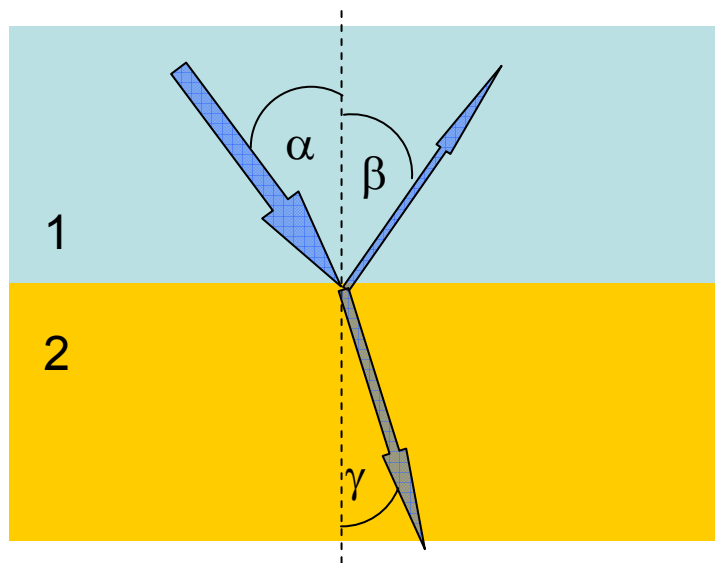


ИНТЕНСИВНОСТЬ  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, усл. ед.



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

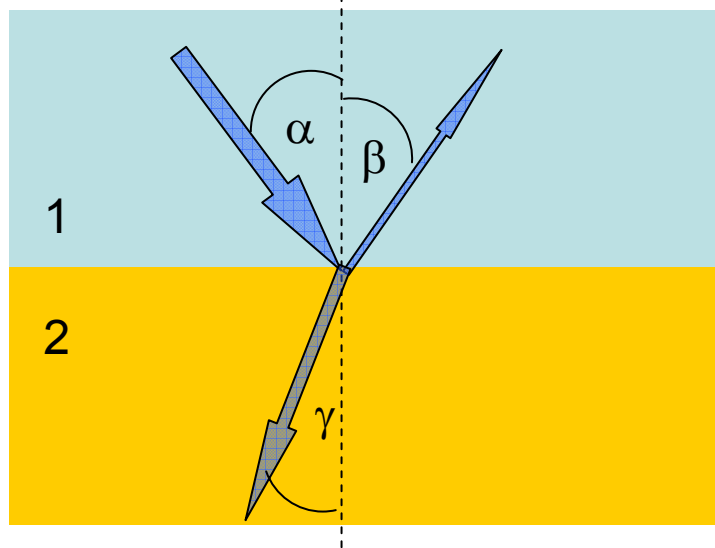
## Отрицательный показатель преломления



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

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

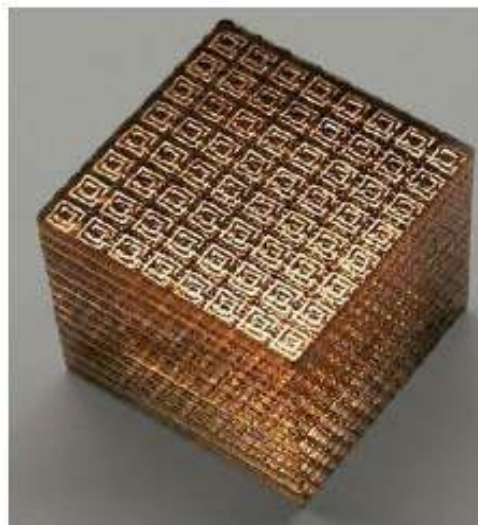
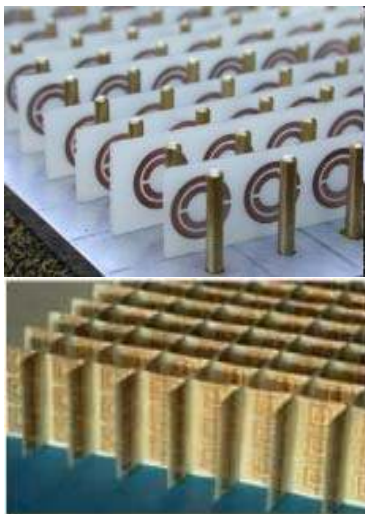
$$n^2 = \epsilon \mu$$



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

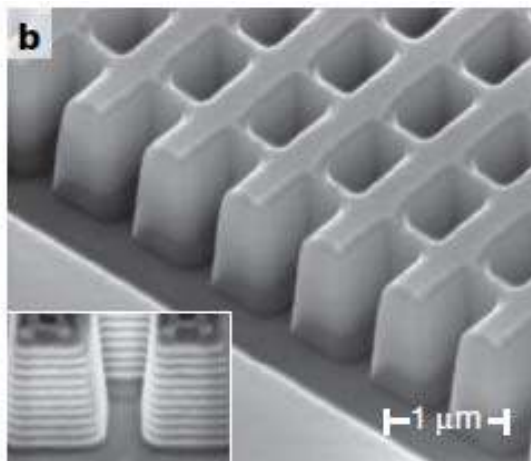
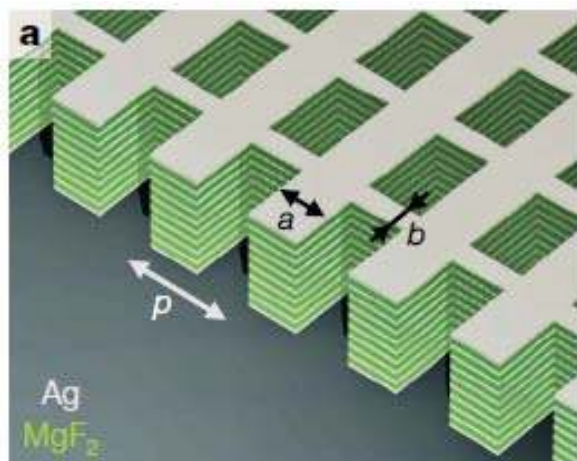
$$\frac{\sin \alpha}{\sin \gamma} = n_{12} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} < 0$$





Метаматериалы с отрицательным показателем преломления в диапазоне СВЧ радиоволн.

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



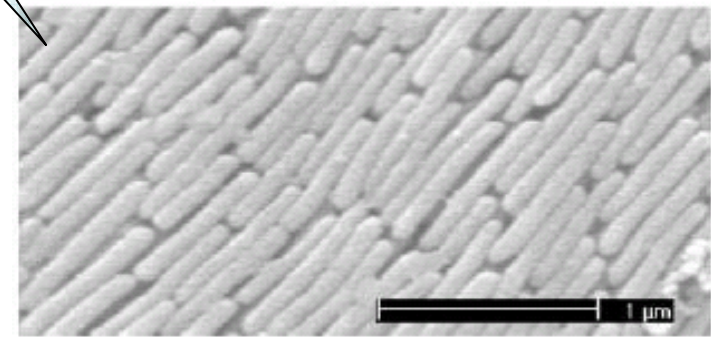
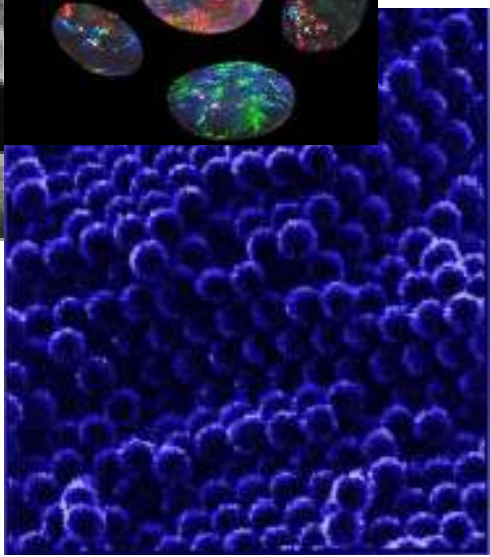
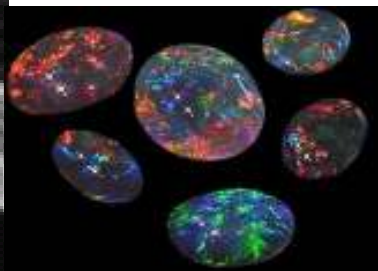
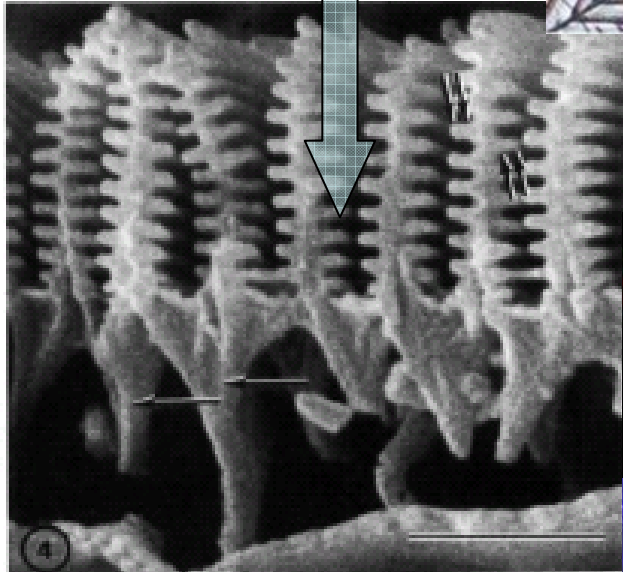
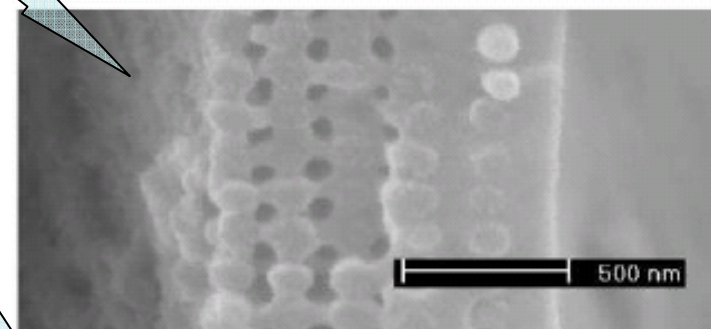
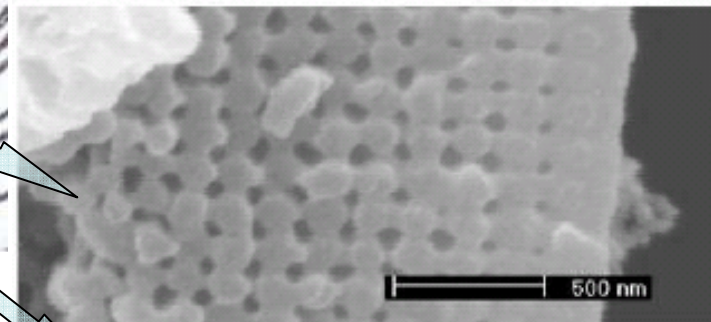
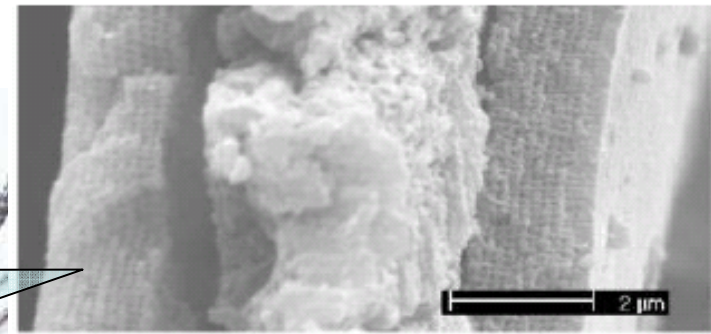
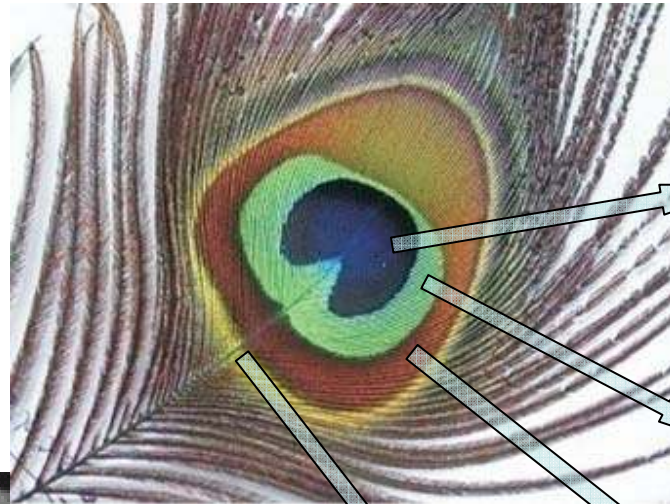
«Среда» с отрицательным показателем преломления в оптическом диапазоне.

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

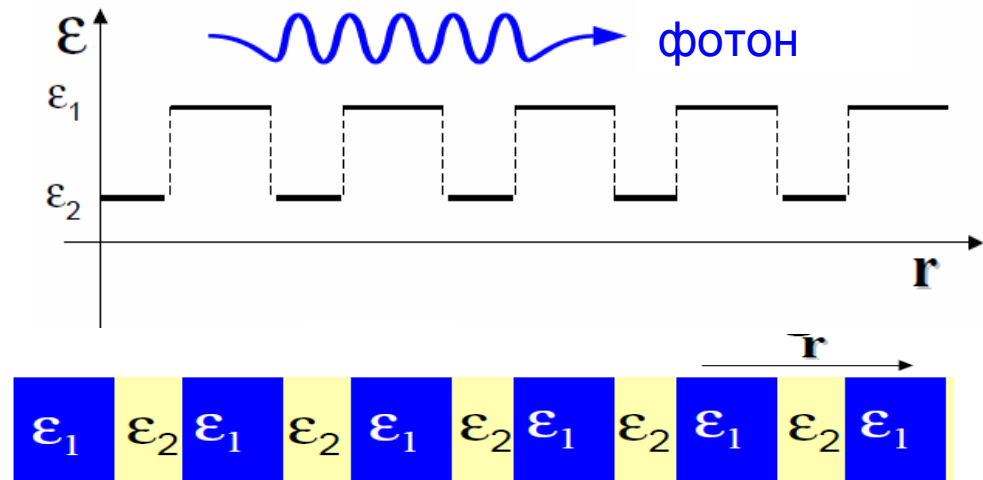
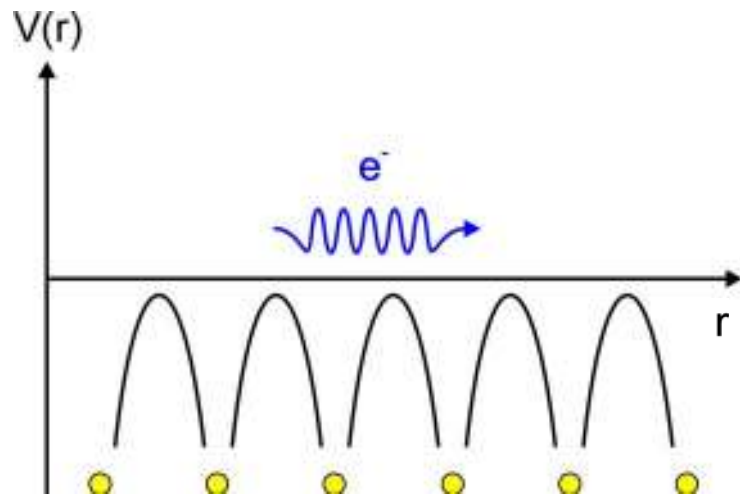
Схема и электронно-микроскопическое изображение среды с отрицательным показателем преломления в ИК диапазоне в виде ячеистого материала, состоящего из 21 слоя переменного состава (30 нм Ag и 50 нм MgF<sub>2</sub>). Размер ячеек a=565 нм; b=265 нм.

Показатель преломления такой среды изменяется от  $n=0,63 \pm 0,05$  нм для  $\lambda=1200$  нм до  $n=-1,23 \pm 0,34$  нм 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  $E = mv^2/2 \sim k^2$

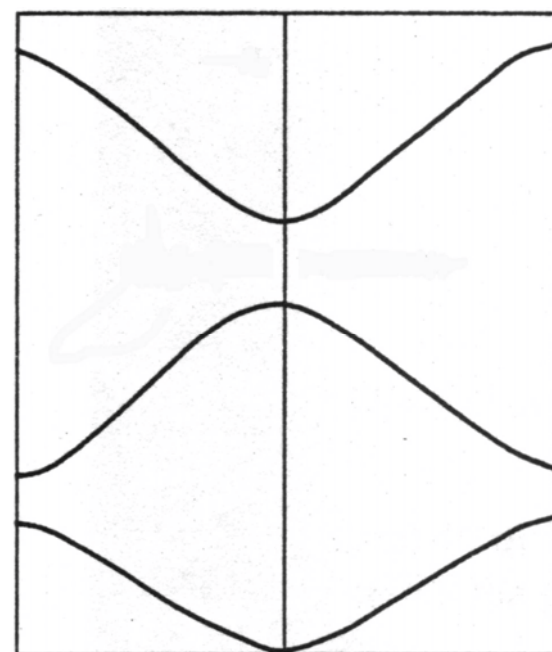
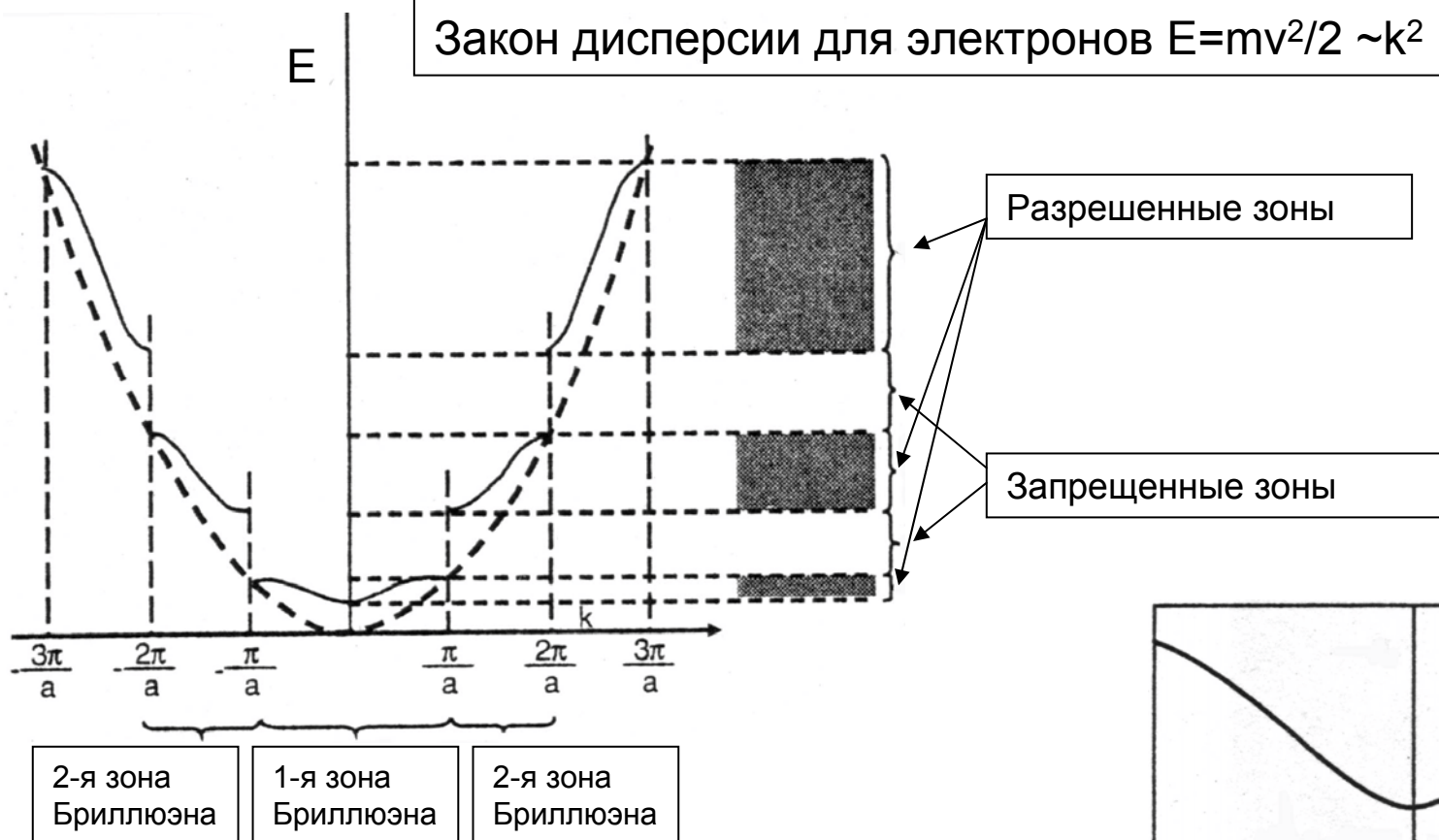
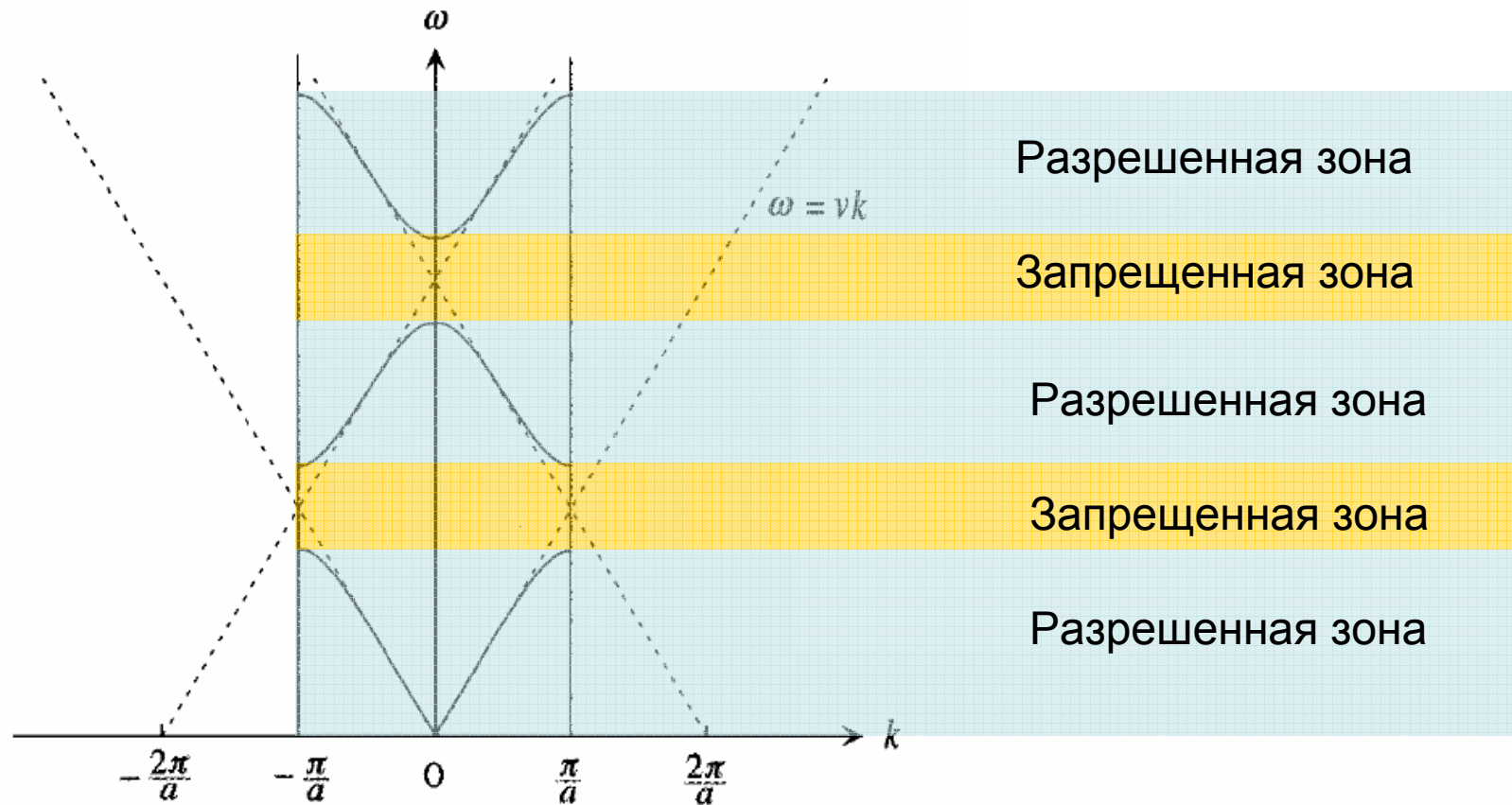


Схема «приведенных» зон

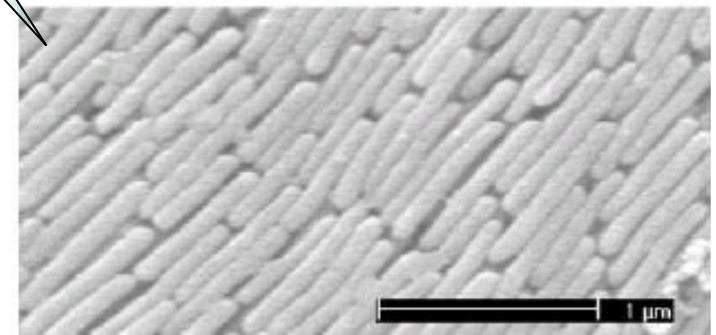
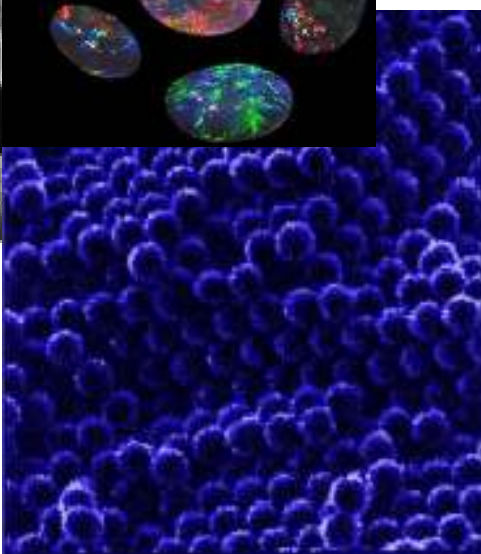
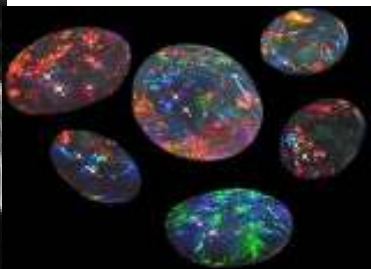
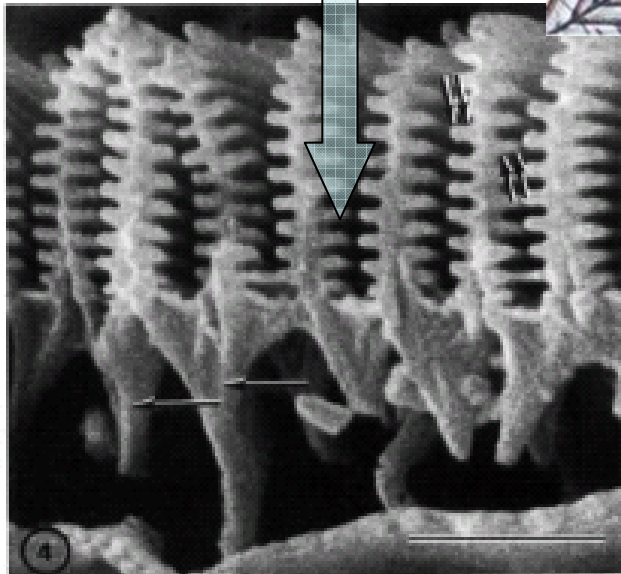
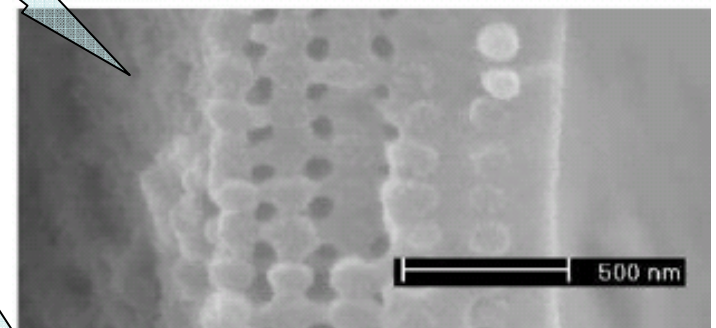
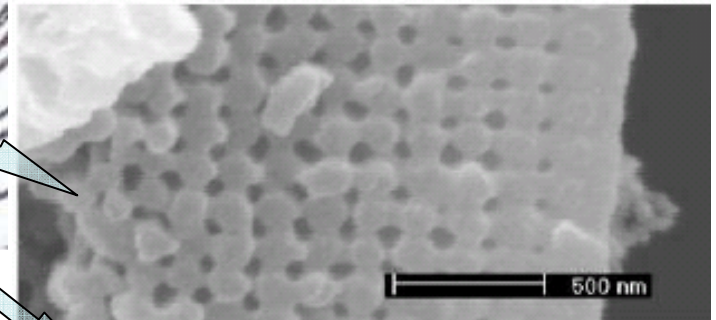
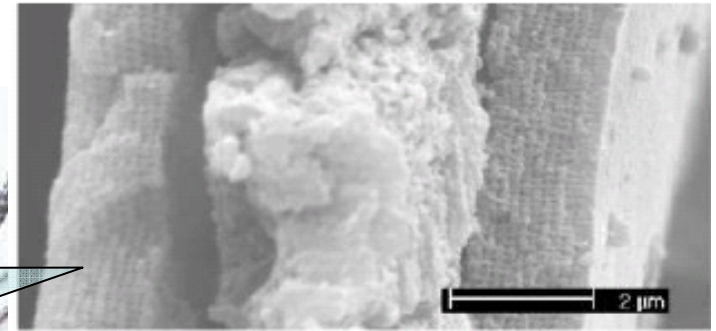
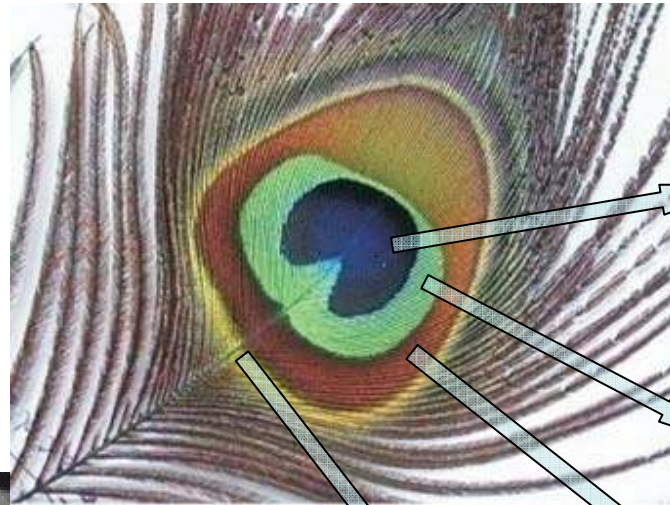
## Механизм формирования фотонной зонной структуры

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

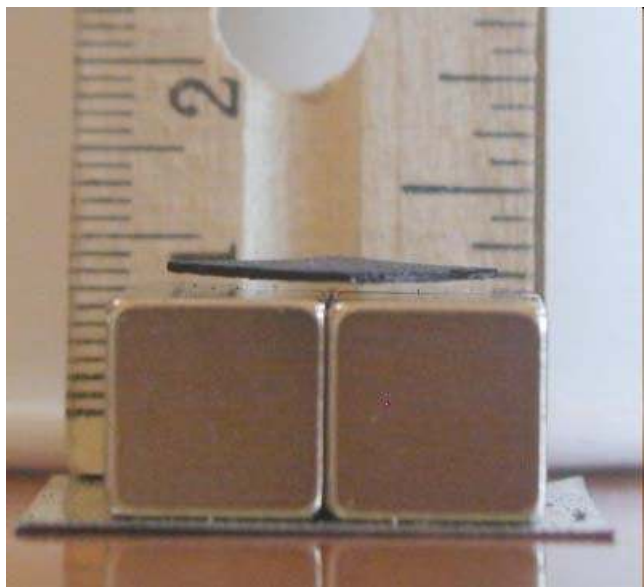


Фотоны с длиной волны, соответствующей запрещенной зоне не могут распространяться в материале фотонного кристалла, которые выглядят в результате этого окрашенными при освещении белым светом.

# Фотонные кристаллы



## Магнитные свойства

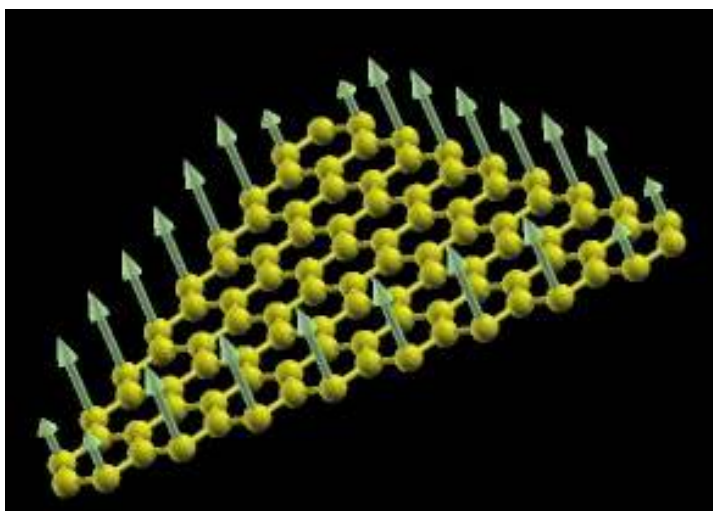
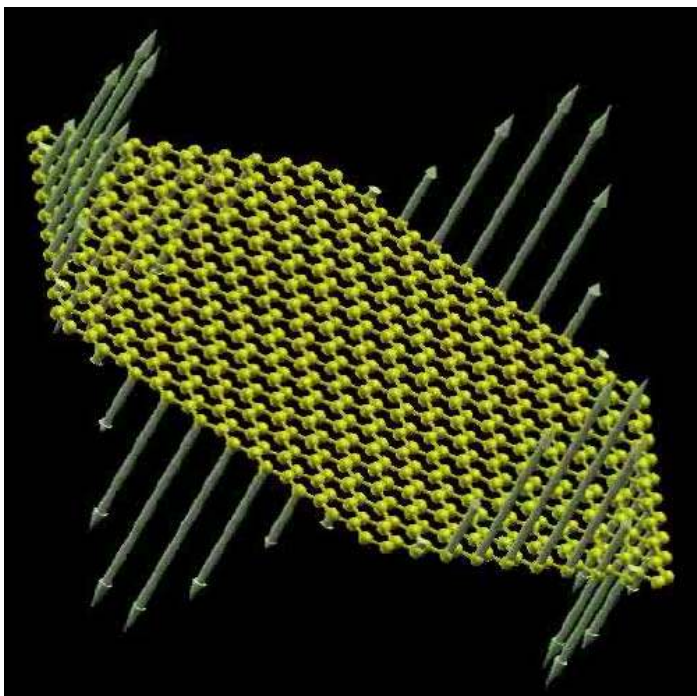


Пиролитический графит имеет ярко выраженные диамагнитные свойства.

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. 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.