

Лекция 6

История возникновения нанотехнологий и науки о наноматериалах

Содержание раздела

1. Основные понятия и определения нанотехнологии и нанонауки. "Неосознанные" нанотехнологии древности. Появление науки о нанообъектах и нанотехнологии во второй половине XX века.
2. Основные открытия нанонауки. Создание новых инструментов, обеспечивших появление нанотехнологий.
3. Краткая история науки об объемных наноструктурных материалах.

«Нанобум» конца XX-начала XXI века

Нанотехнология, нанонаука, наноинженерия, нанотехника, наносистемы, наноэлектроника

Нанообъекты, наномасштаб, нанокластеры, наночастицы, нанопроволоки, нановолокна, наностержни, нанопленки, нанопластинки, наноленты, нанослой, нанокристаллы, нанокристаллические материалы, наноструктурные материалы, наноструктурированные материалы, наноматериалы, нанотрубки, нанокомпозиты, нанопористые материалы, нанопорошки, наносуспензии, наноэмульсии, нанополупроводники, нанополимеры, нанолуковицы, наноконусы, нанороги, наноразмерные структуры

Возникло большое количество новых терминов и определений, относящихся к области нанотехнологий и нанонауки, не всегда за одним термином разные исследователи понимают одно и то же.

Определения термина «нанотехнология»

ГОСТ Р 55416-2010 Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения

Нанотехнология - совокупность технологических методов, применяемых для изучения, проектирования и производства материалов, устройств и систем, включая целенаправленный контроль и управление строением, химическим составом и взаимодействием составляющих их отдельных элементов нанодиапазона, то есть диапазона линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм.

«Концепция развития в РФ работ в области нанотехнологий на период до 2010 года» (2004 г.): нанотехнология – это совокупность методов и приёмов, 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 осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Г.Г. Еленин (МГУ): Нанотехнология – междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Определения термина «наноматериал»

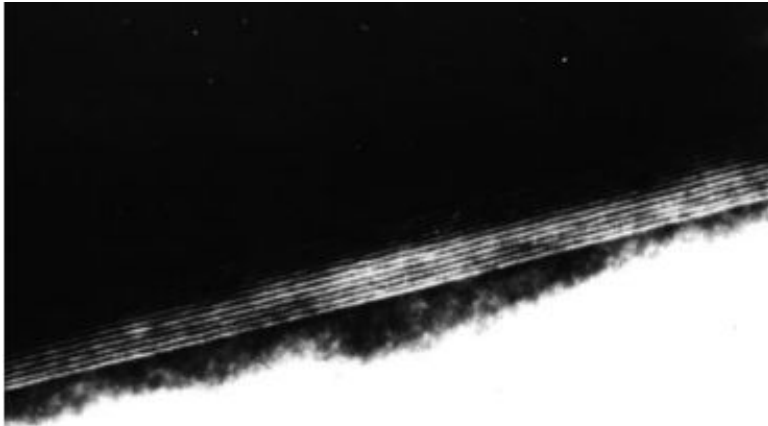
ГОСТ Р 55416-2010 Нанотехнологии. Часть 1. Основные термины и определения

Нанообъект: Материальный объект, линейные размеры которого по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапазоне, [*то есть в диапазоне линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм*].

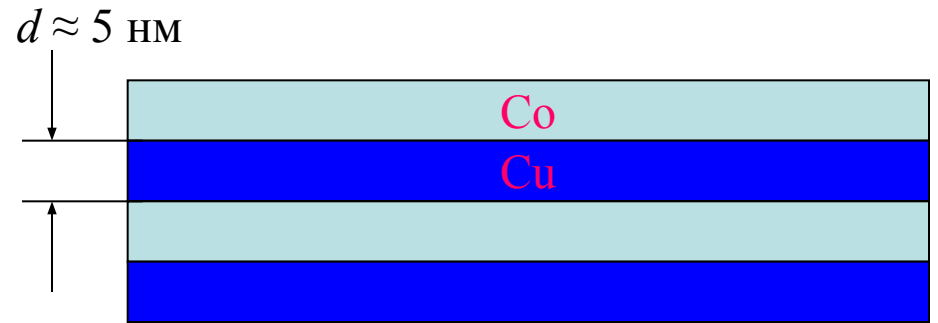
Наноматериал: Твердый или жидкий материал, полностью или частично состоящий из структурных элементов, размер которых хотя бы по одному измерению находится в нанодиапазоне, [*то есть в диапазоне линейных размеров приблизительно от 1 до 100 нм*].

Наноматериалы – это материалы, содержащие структурные элементы (кристаллиты, волокна, слои, поры), геометрические размеры которых хотя бы в одном направлении не превышают нанотехнологической границы – 100 нм (от 1 до 100 нм), обладающие качественно иными по сравнению с традиционными материалами физическими, химическими, механическими и биологическими свойствами, функциональными и экс-плуатационными характеристиками.

Пример наноматериала. Многослойные нанопленки



Электронная микроскопия

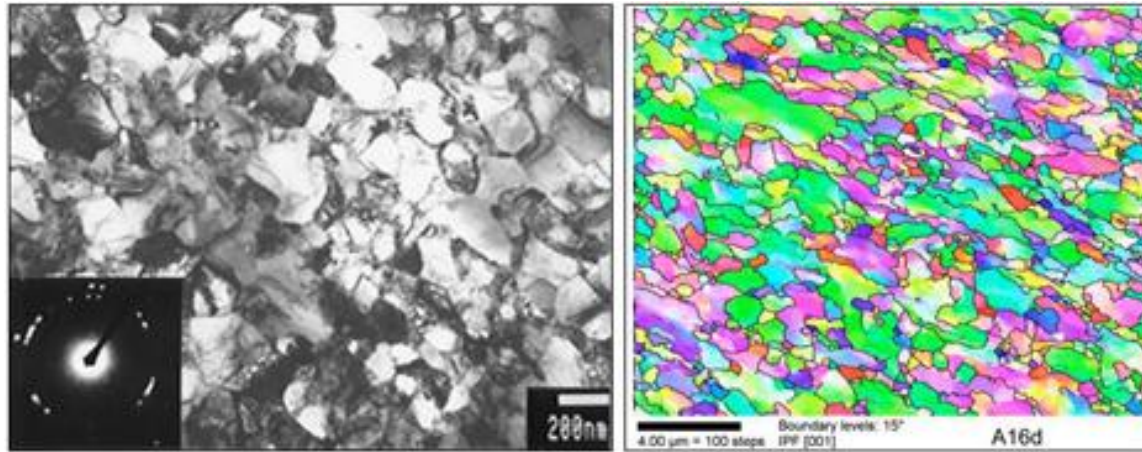


Схема

Многослойные нанопленки Cu/Co (толщина слоев около 5 нм).

При малой толщине пленок возрастает роль магнитной анизотропии. Перспективны для использования в качестве носителя информации

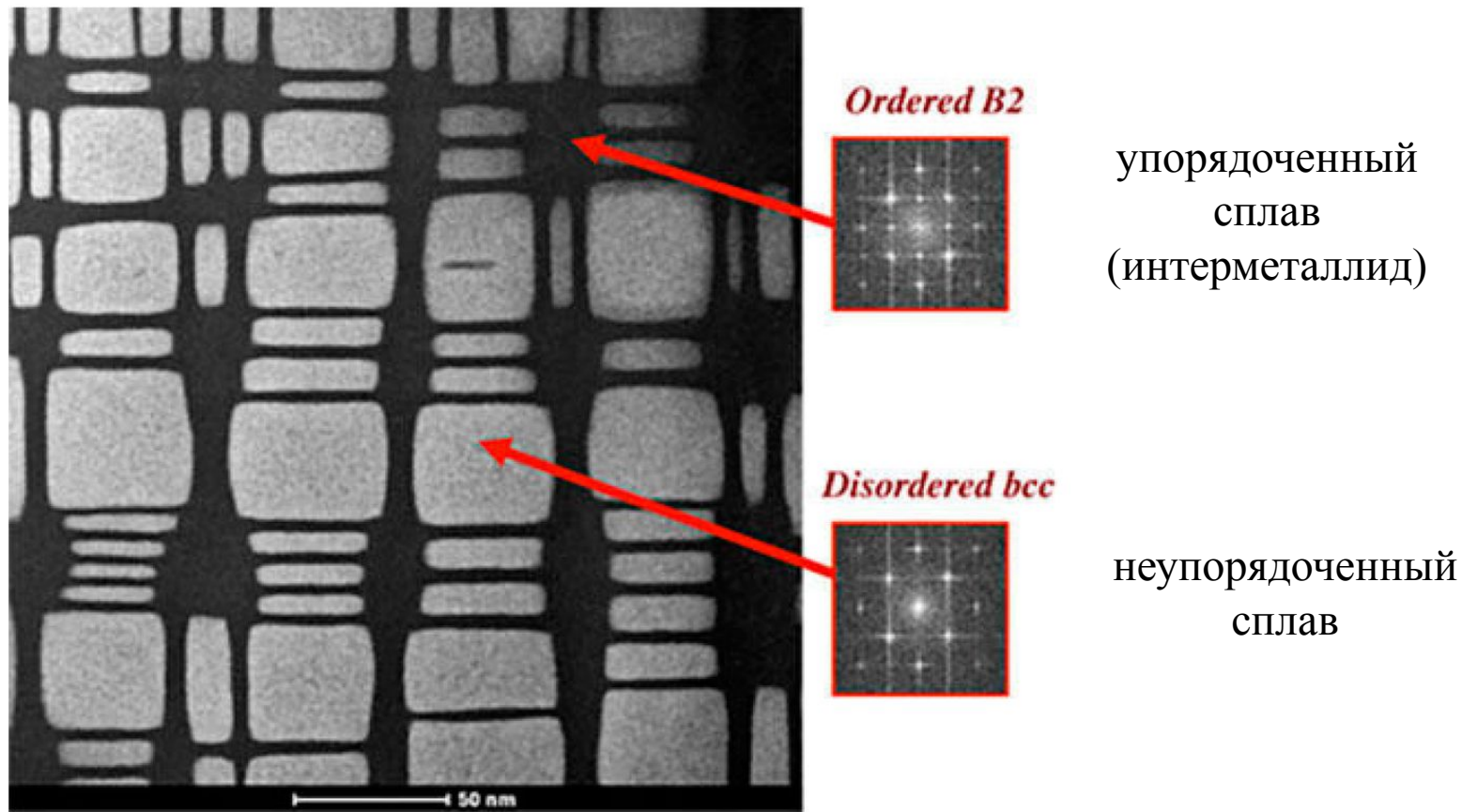
Пример наноматериала. Наноструктурная медь



Поликристаллические однофазные материалы (металлы, сплавы) с размером зерен порядка и менее 100 нм

Перспективны как конструкционные материалы повышенной прочности и высокой технологичности (высоких характеристик пластичности, в том числе сверхпластичности, при повышенной температуре)

Пример наноматериала. Двухфазный наноматериал



Наноструктура высокоэнтропийного сплава $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$

"Неосознанные" нанотехнологии древности



Римский кубок Ликурга меняет цвет в зависимости от освещения. При обычном свете он зеленый. Если свет будет проходить сквозь стенки, сосуд станет красным. Это объясняется тончайшим слоем коллоидного золота и серебра толщиной 70 нанометров.

Кубок предположительно был изготовлен в честь победы императора Константина над Лицинием. На стенках сосуда можно видеть сцену гибели фракийского царя Ликурга. За оскорбление бога вина Диониса его задушили виноградные лозы. Соответственно, зеленый и красный цвета могут означать созревание винограда.

Витражи соборов – «нанотехнологии» Средневековья



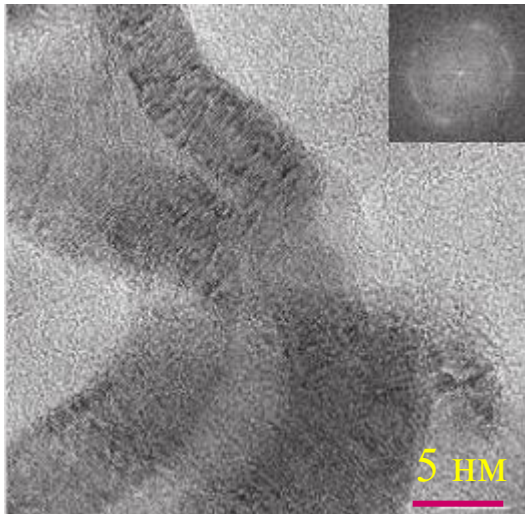
Собор Парижской Богоматери

Витражи соборов окрашены краской, содержащей наночастицы золота, которые, являясь катализаторами разложения органических веществ, очищают воздух. Такое каталитическое свойство присуще только наночастицам золота, им объемное золото не обладает

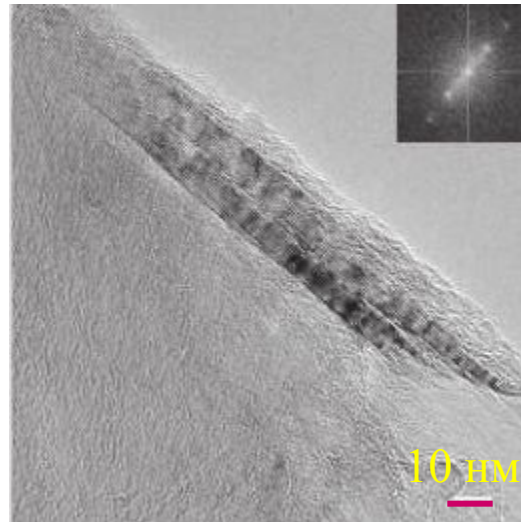
Фотография моя

Нанотехнология при изготовлении дамасской стали

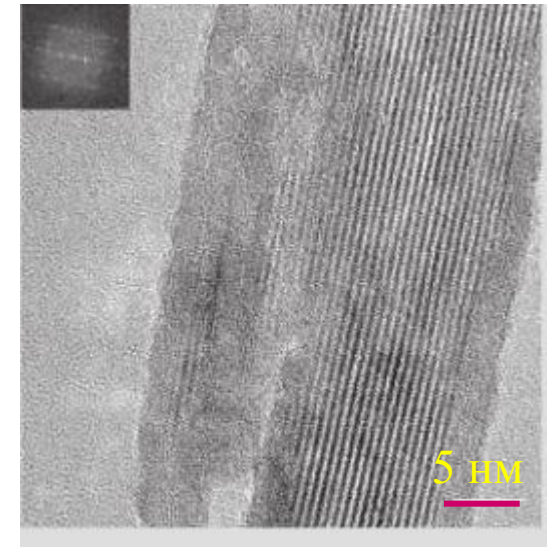
Reibold M., Paufler P., Levion A.A., Kochmann W., Patzke N., Meyer D.C. Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. Nature. 2006, 16 Nov. V. 444.p. 286



Изогнутые нанотрубки



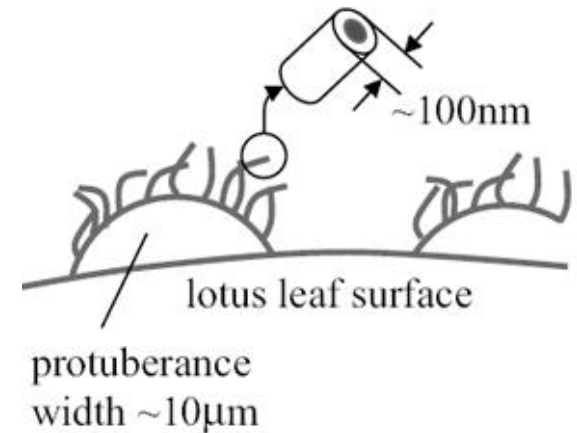
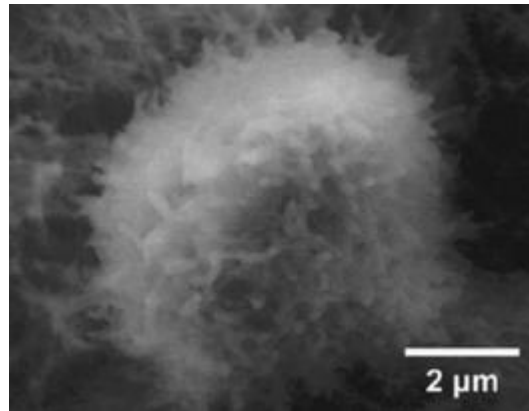
Многостенные нанотрубки



Нановолокно цементита
в нанотрубке

Дамасский меч, изготовленный в 17-м веке кузнецом Ассадо Уллой. Немецкие ученые обнаружили нанотрубки, а также нановолокна цементита, заключенные внутри нанотрубок, благодаря чему при травлении кислотой на растворяются

Наноматериалы в природе. Цветок лотоса – символ чистоты и совершенства



На поверхности листьев лотоса имеются бугорки, на которых находятся многочисленные нановолоски, благодаря которым листья обладают супергидрофобными свойствами. Капли воды, скатываясь с листьев, увлекают за собой всю грязь, благодаря чему листья лотоса всегда остаются чистыми

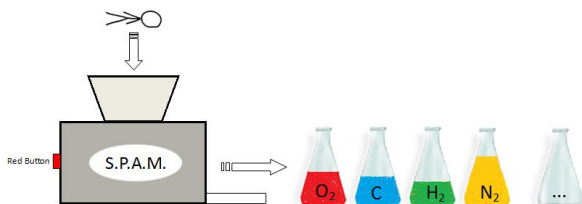
Наноматериалы в природе. Геккон, ящерица



На лапках геккона находятся нановолоски, которые взаимодействуют с частицами поверхности силами Ван-дер-Ваальса (благодаря действию таких сил, например, углеродные нанотрубки спутаны в клубки, которые весьма трудно расцепить). Благодаря этому геккон может легко лазать по отвесной поверхности.

Человек – высшая нанотехнология Творца

Superb Person Atomizing Machine



Суммарная цена элементов, из которых состоит человек – 160 \$

Сколько стоит человек

Минфин рассчитал суммы страховых выплат за ущерб здоровью пассажиров

С 1 января в России вступит в силу закон об обязательном страховании ответственности перевозчика за причинение вреда жизни и здоровью пассажиров. Во сколько Минфин оценил человека – в инфографике «Ъ».



В случае смерти сумма выплаты составит 2,025 млн руб.

Перелом черепа
100–500 тыс. руб.

Повреждение головного мозга
60–500 тыс. руб.

Повреждения челюстей
60 тыс. –1 млн руб.

Перелом ключицы, лопатки
80–240 тыс. руб.
Повреждение плечевого сустава
60–300 тыс. руб.

Перелом грудины
140 тыс. руб.

Потеря верхней конечности
1–1,2 млн руб.

Повреждение таза, тазобедренного сустава
60–500 тыс. руб.

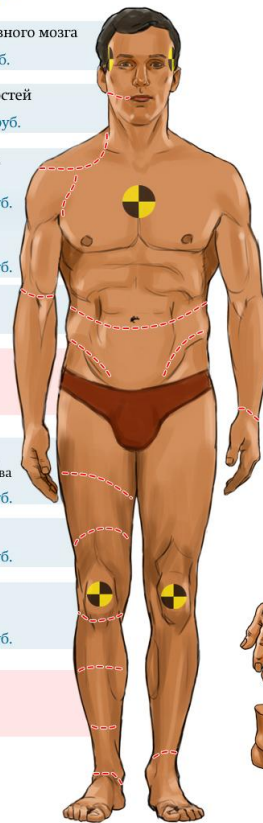
Перелом бедра
80–300 тыс. руб.

Повреждение коленного сустава
60–500 тыс. руб.

Потеря нижней конечности
0,9–1 млн руб.



kommersant.ru



Повреждения органов:

- Нос 100–200 тыс. руб.
- Глаз 100–300 тыс. руб.
- Ухо 60–200 тыс. руб.
- Зубы 100–400 тыс. руб.
- Язык 100–400 тыс. руб.
- Лёгкое 140 тыс. –1,2 млн руб.
- Желудок 0,1–1 млн руб.
- Кишечник 0,1–1 млн руб.
- Печень 100–400 тыс. руб.
- Селезенка 100–600 тыс. руб.
- Почка 100–900 тыс. руб.
- Прерывание беременности 600 тыс. –1 млн руб.

Потеря пальцев
100–520 тыс. руб.

Потеря кисти
700 тыс. руб.

Потеря пальцев
40–440 тыс. руб.

Потеря стопы
600 тыс. руб.

Как творение
Природы (или
Бога?) Человек
бесценен !

Предпосылки нанотехнологии: коллоидная химия. Ультрадисперсное состояние

II половина XIX в. – развитие коллоидной химии (коллоиды – дисперсионные среды, в которых распределена другая дисперсная фаза, например, твердые частицы – коллоидные частицы).

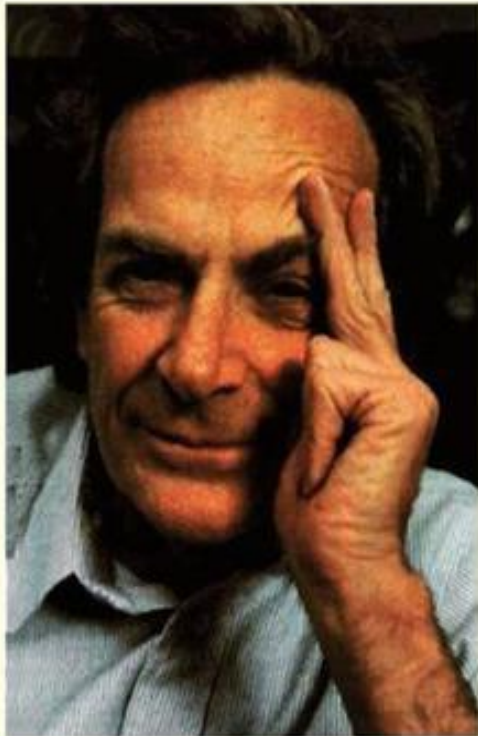
1857 г. – получение М. Фарадеем коллоидного раствора золота, имеющего красный цвет

В 1903 г. Р. Зигмонди и Р. Зидентопфом был изобретен оптический ультрамикроскоп, имевший разрешение до 5 нм и позволивший наблюдать коллоидные частицы. Ультрамикроскоп построен на принципе наблюдения в отраженном свете, благодаря чему становятся видимыми более мелкие объекты, чем в обыкновенном микроскопе. С помощью ультрамикроскопа Р. Зигмонди удалось установить, что в коллоидных растворах (золях) золота желтого цвета частицы имеют размеры 20 нм, красного – 40 нм, а синего – 100 нм.

В 1904 г. П. Веймарном установлено: Между миром молекул и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих ей новых физико-химических свойств – ультрадисперсное или коллоидное состояние, образующееся при степени его дисперсности в области 10^5 – 10^7 см⁻¹, в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы – размер в поперечнике в диапазоне 1,0–100 нм.

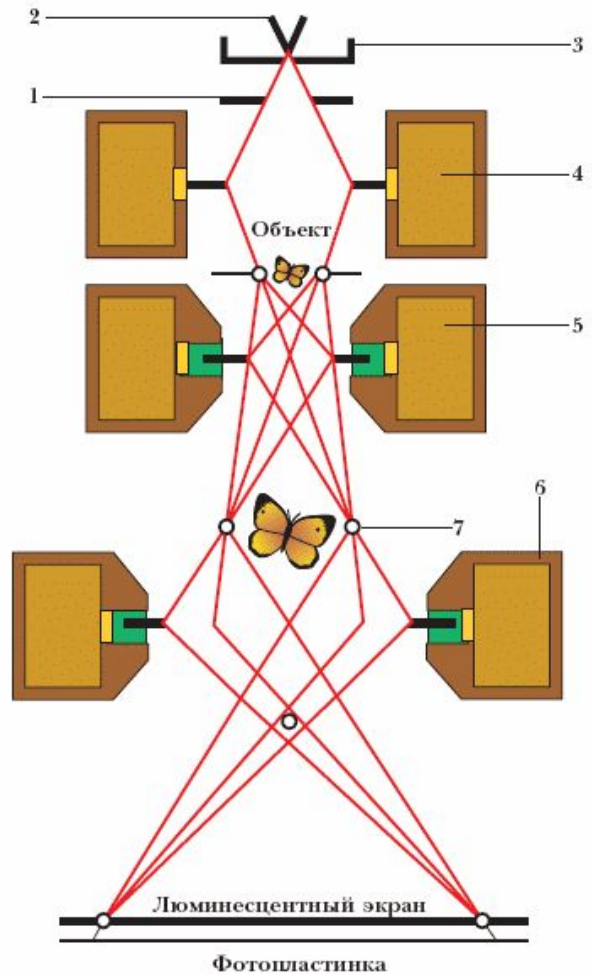
Предпосылки нанотехнологии: знаменитая лекция Р. Фейнмана

«Там внизу много места»



Первое упоминание методов, которые впоследствии будут названы нанотехнологией, связывают с известным выступлением Ричарда Филлипса Фейнмана Р. Фейнмана «Там внизу много места», сделанным в 1959 году в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества, в котором заявил: «Насколько я вижу, принципы физики не запрещают манипулировать отдельными атомами». Он ввел понятие нанотехнологии как совокупности методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

Предпосылки нанотехнологии: создание просвечивающего электронного микроскопа

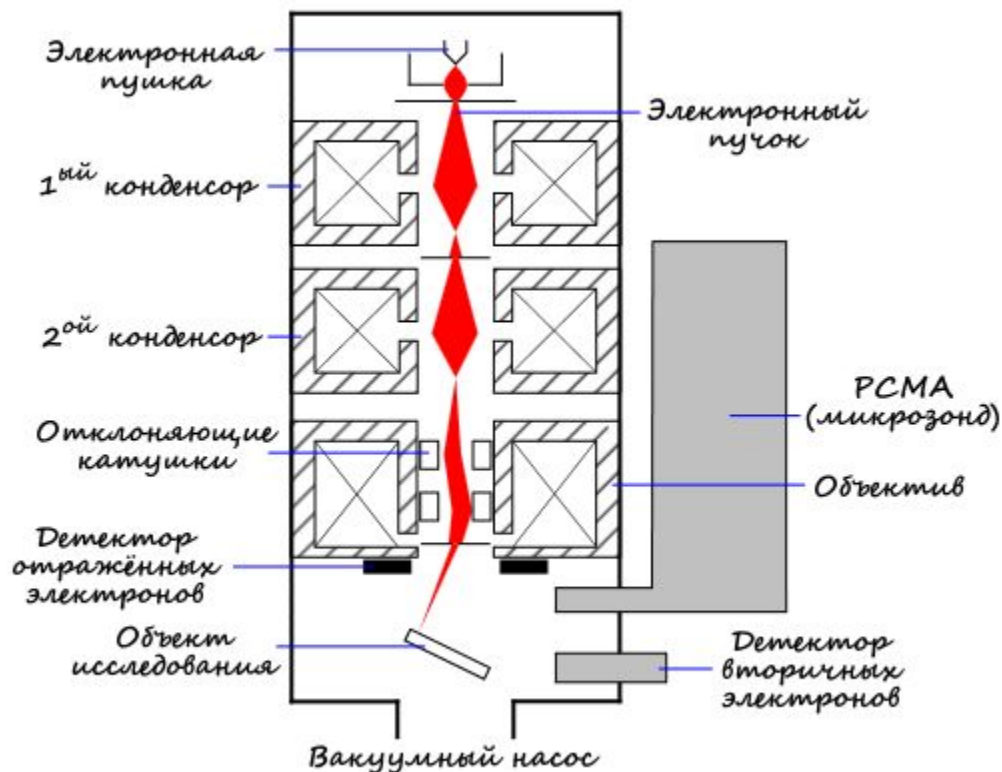


1931 г.: Немецкие физики М. Кнолл и Э. Руска создали электронный просвечивающий микроскоп

1939 г.: Компания Siemens выпустила первый промышленный электронный микроскоп с разрешающей способностью около 10 нм.

1 – анод; 2 – катод; 3 – фокусирующий электрод; 4 – конденсорная линза; 5 – объективная линза; 6 – проекционная линза; 7 – промежуточное изображение

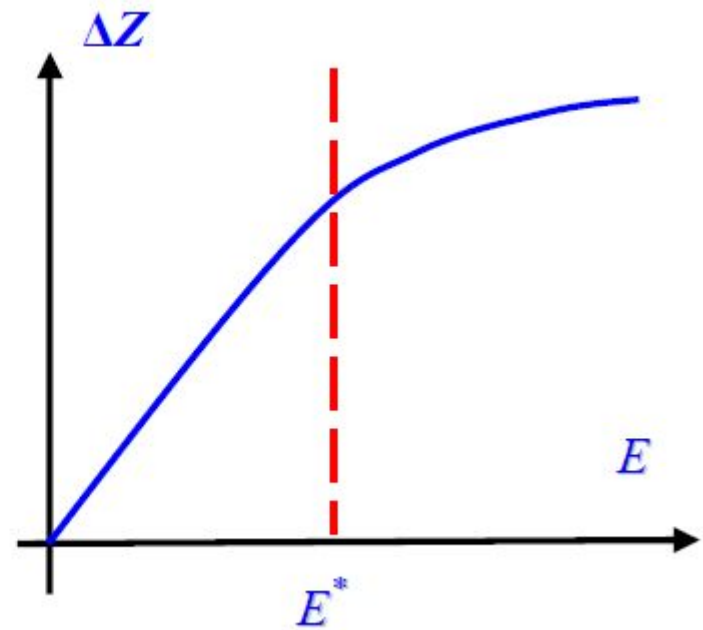
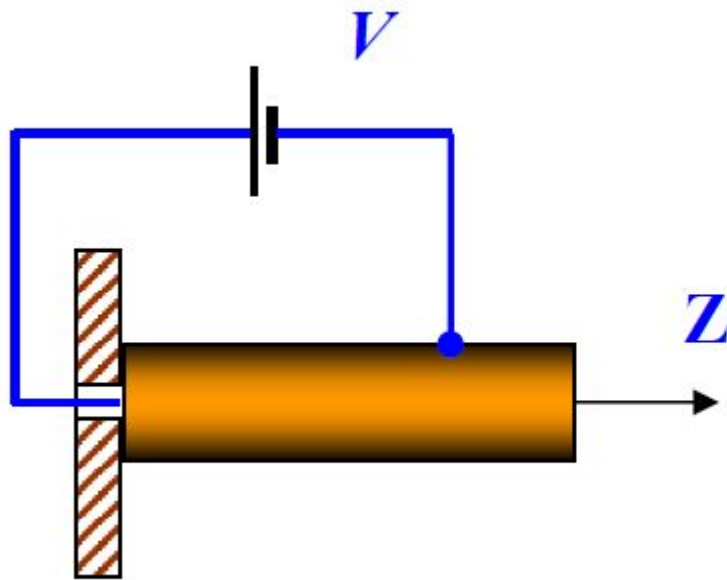
Предпосылки нанотехнологии: создание растрового (сканирующего) электронного микроскопа



1942 г. – русский эмигрант, физик и инженер Владимир Зворыкин, работавший в лаборатории Radio Corporation of America (Принстон), опубликовал детали первого сканирующего электронного микроскопа, позволяющего анализировать не только тонкий образец на просвет, но и поверхность массивного образца.

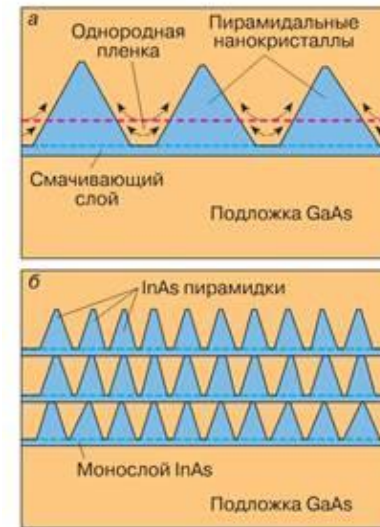
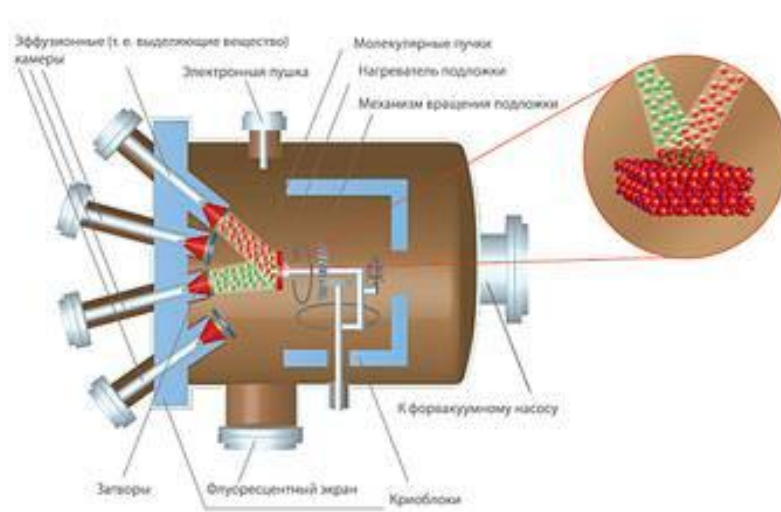
1965 г. – фирмой «Cambridge Instrument Co.» выпущен *первый коммерческий* сканирующий электронный микроскоп *Stereoscan*

Изобретение пьезодвигателя



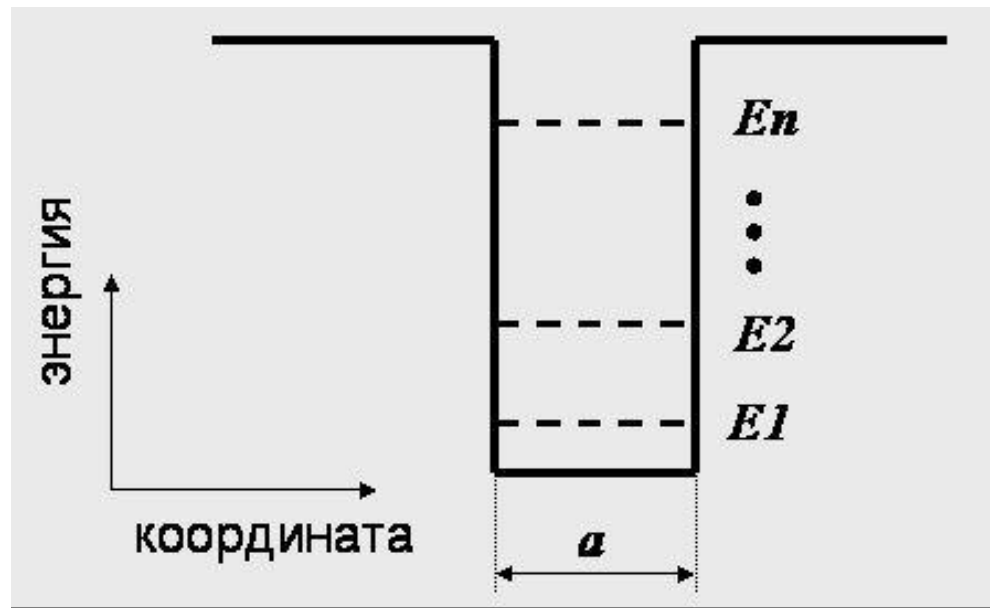
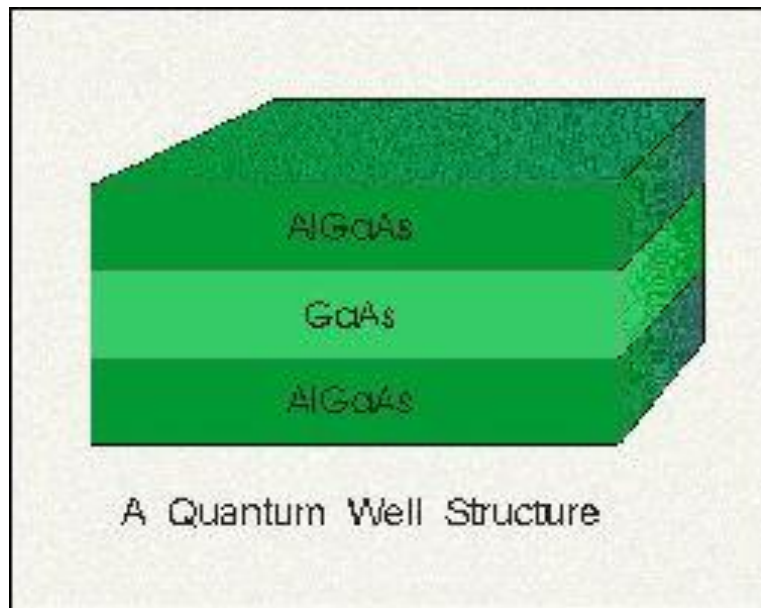
1966 г. Американский физик Р. Янг, работавший в Национальном бюро стандартов, изобрел пьезодвигатель, применяемый сегодня в сканирующих зондовых микроскопах для точного позиционирования наноинструмента

Молекулярно-лучевая эпитаксия



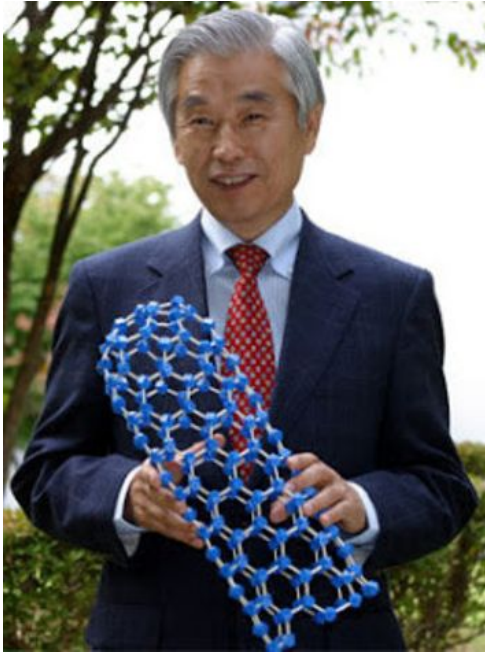
1968 г.: А.Чо и Д. Артур разработали метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) — эпитаксиального роста в условиях сверхвысокого вакуума. Технология МЛЭ позволяет наносить на поверхность подложки (например, из кремния, сапфира или арсенида галлия) слои различных полупроводниковых и диэлектрических материалов толщиной вплоть до одного атомного слоя. Методом МЛЭ можно выращивать многослойную структуру, в которой чередуются материалы с разными свойствами — например, с разным типом проводимости, разной шириной запрещенной зоны. В результате получают гетероструктуры — новые материалы с необычными свойствами. Благодаря исключительно малой толщине слоев, в материале проявляются квантово-механические эффекты, которые меняют его оптические и электрические свойства. Технология МЛЭ — одна из первых революционных технологий, которая позволила управлять структурой вещества на наноуровне, создавая материалы с необычными и полезными свойствами.

Квантовые ямы



1971 г.: компаниями Bell и IBM получены первые полупроводниковые пленки одноатомной толщины – квантовые ямы, что послужило началом эпохи «практических» нанотехнологий.

Танигучи – «крестный отец» нанотехнологии

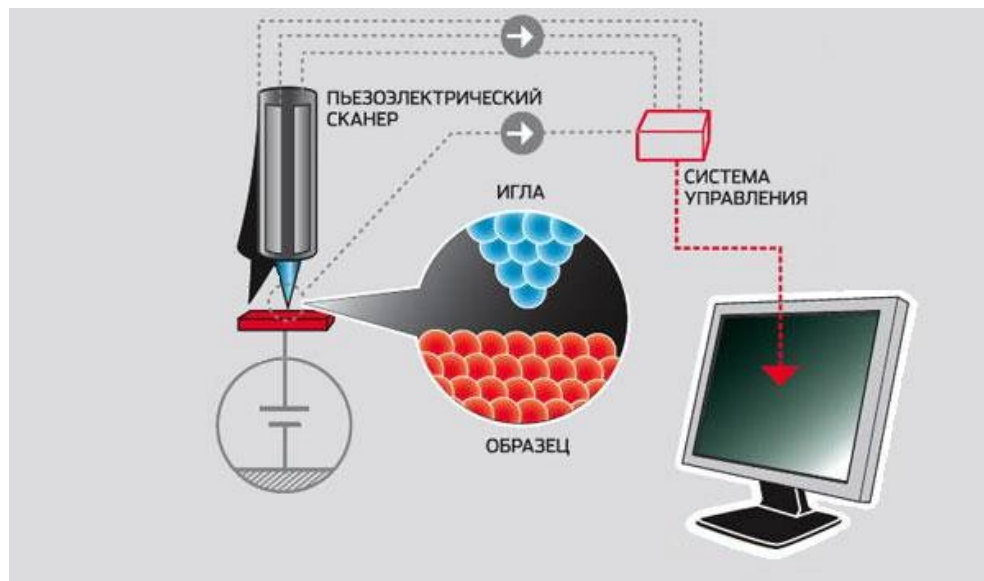


Н. Танигучи (1974) «Нанотехнология» - междисциплинарная, образующая технологии, позволяющей «технологично» (воспроизводимо, по описанным процедурам) производить исследования, манипуляцию и обработку вещества в диапазоне размеров и с допусками $0,1 \div 100$ нм

1974 г.: термин «нанотехнология» впервые предложен японским физиком Н. Танигучи в докладе «Об основных принципах нанотехнологии» («On the Basic Concept of Nanotechnology») на международной конференции. Этот термин был использован для описания сверхтонкой обработки материалов с нанометровой точностью.

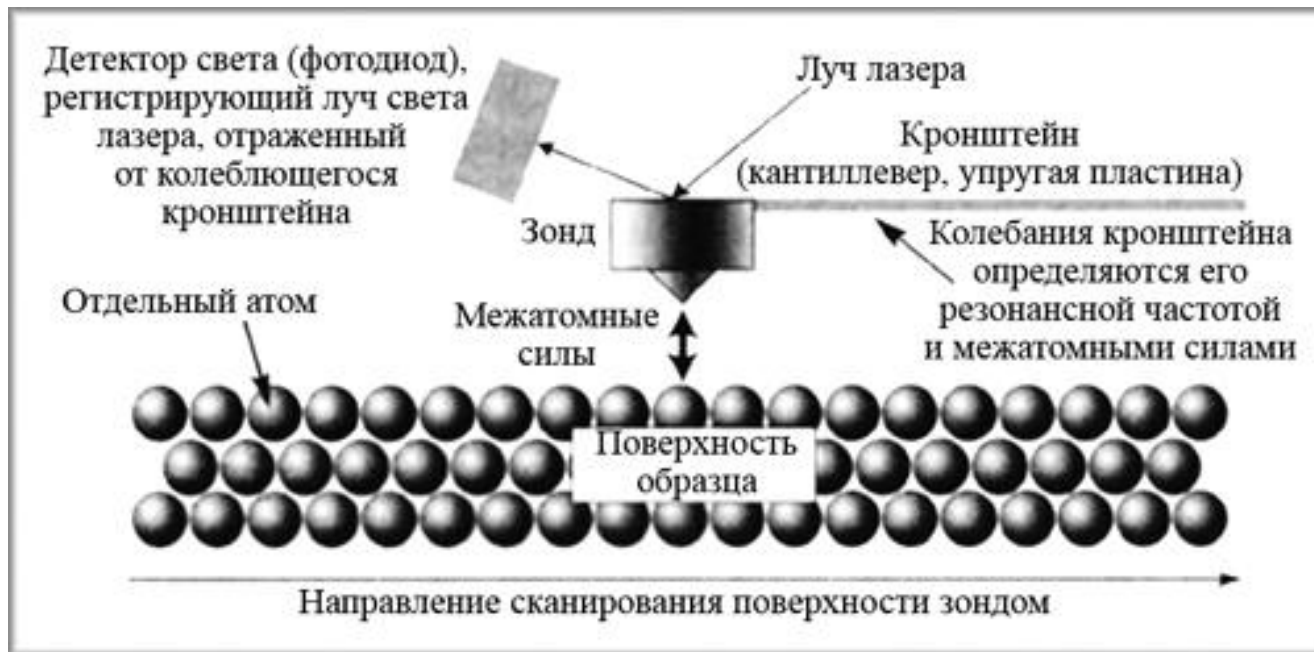
Термином «нанотехника» было предложено называть механизмы размером менее одного микрометра.

Начало нанотехнологии: создание сканирующего туннельного микроскопа



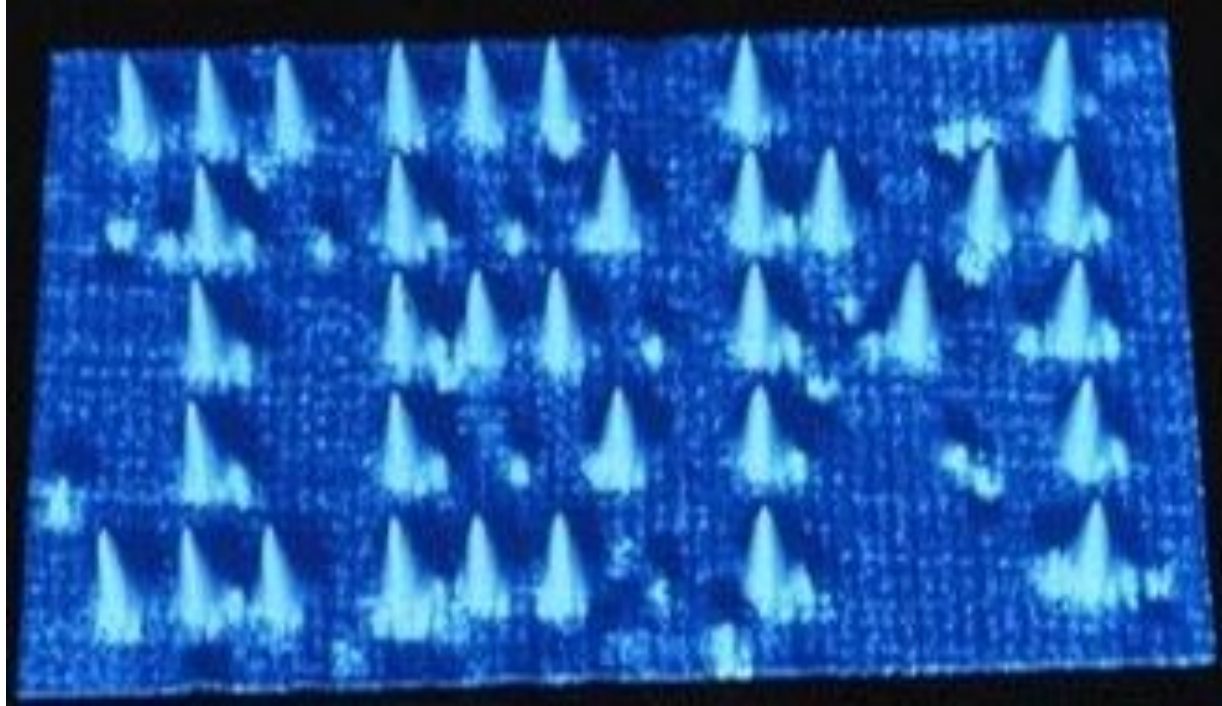
1981 г.: немецкие физики Г. Биннинг и Г. Рорер, сотрудники компании IBM (International Business Machines Corporation), создали сканирующий туннельный микроскоп (Нобелевская премия 1986 г.) – первый прибор, позволяющий не только получать трехмерное изображение структуры из электропроводного материала с разрешением порядка размеров отдельных атомов, но и осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне, т.е. манипулировать атомами, а, следовательно, непосредственно собирать из них любое вещество.

Начало нанотехнологии: создание сканирующего атомно-силового микроскопа



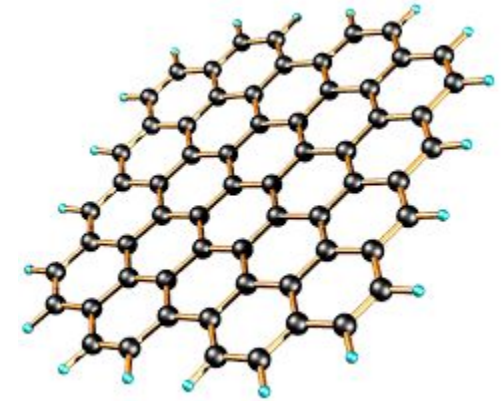
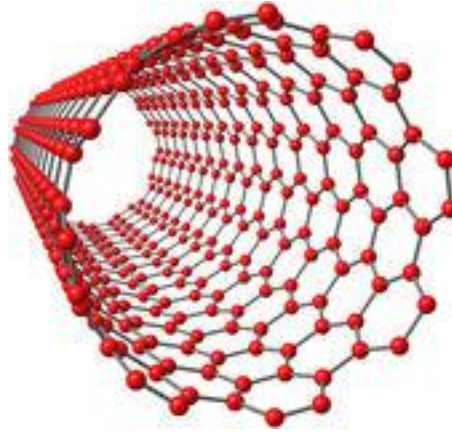
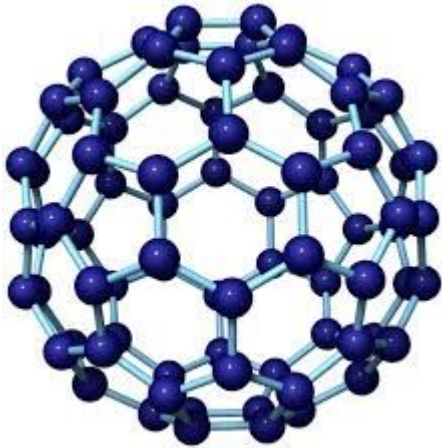
1986 г.: создан сканирующий атомно-силовой микроскоп (авторы – Г. Биннинг, К. Куатт, К. Гербер, сотрудники ИВМ, Нобелевская премия 1992 г.), позволивший, в отличие от сканирующего туннельного микроскопа, изучать атомарную структуру не только проводящих, но и любых материалов, в том числе органических молекул, биологических объектов и т.д.

Первое практическое воплощение нанотехнологии



1989 г. Продемонстрировано первое практическое достижение нанотехнологии: с помощью сканирующего туннельного микроскопа, произведенного фирмой IBM, американские исследователи Д. Эйглер, Э. Швейцер выложили три буквы логотипа компании («IBM») из 35 атомов ксенона путем их последовательного перемещения на поверхности монокристалла никеля.

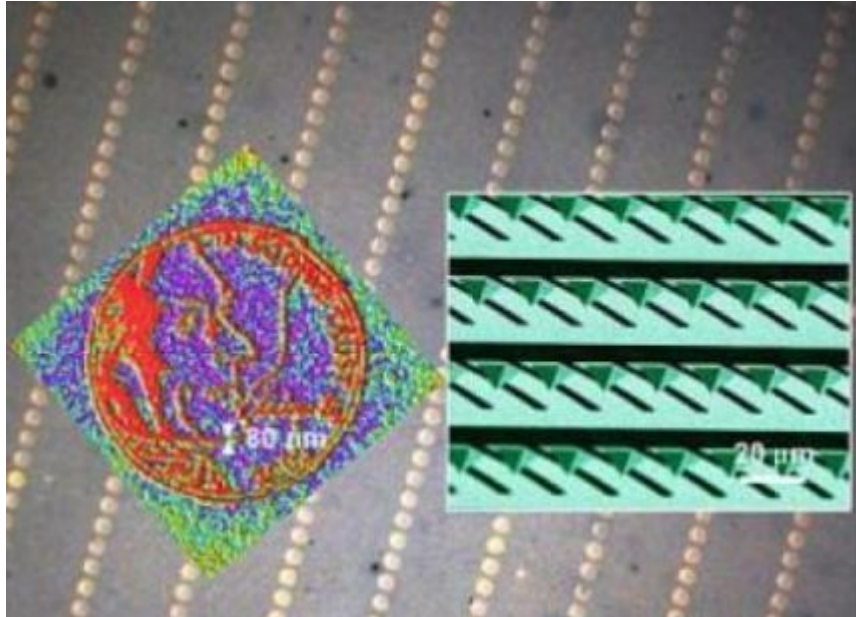
Открытия углеродных наноматериалов



1985 г.: Г. Крото (Англия), Р. Керл, Р. Смолли (США) открыли новую аллотропную форму углерода – фуллерен и исследовал его свойства (Нобелевская премия 1996 г.).
1991 г. : японским физиком С. Ииджима открыл новую форму углеродных кластеров – углеродные нанотрубки, которые проявляют целый спектр уникальных свойств и являются основой для революционных преобразований в материаловедении и электронике.

2004 г.: в Манчестерском университете (Великобритания) создан графен – материал со структурой графита толщиной в один атом, перспективный заменитель кремния в интегральных микросхемах (за создание графена А. Гейму и К. Новоселову в 2010 г. присуждена Нобелевская премия).

Нанолитография



Каждый кружочек - портрет изобретателя паровоза Томаса Джефферсона с обычной пятицентовой монеты, созданный отдельных молекул.

Количество портретов - 55 тысяч, время, затраченное на весь технологический процесс печати - всего 30 минут.

Каждый портрет изготовлен из 8773 точек размерами 80 нанометров. Размер одного «нано-джефферсона» - 12 микрон.

2006 г.: исследователи из Северо-Западного университета США разработали первый «печатный станок» для наноструктур – установку, позволяющую производить в наноразмерном диапазоне одновременно более 50 тысяч наноструктур с атомарной точностью и одинаковым молекулярным шаблоном на поверхности, что является фундаментом для будущего массового производства наносистем.

Процессоры на основе нанотехнологий



2007 г.: компания Intel (США) начала выпускать процессоры, содержащие наименьший структурный элемент размером ~ 45 нм (2015 г. – уже 14 нм). Сотрудниками Технологического института (штат Джорджия, США) разработана технология сканирующей литографии с разрешением 12 нм.

Краткая история исследований по объемным наноматериалам

Исследования в области наноматериалов в СССР

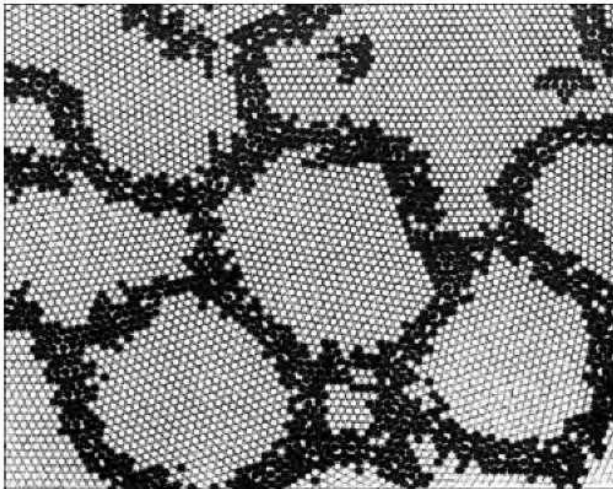
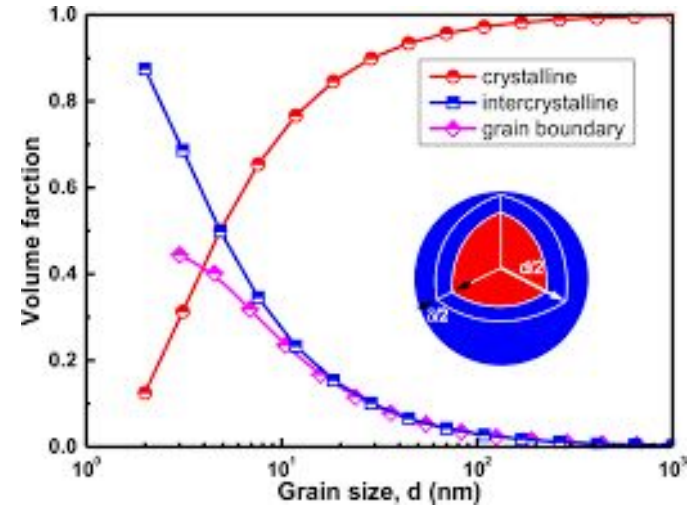
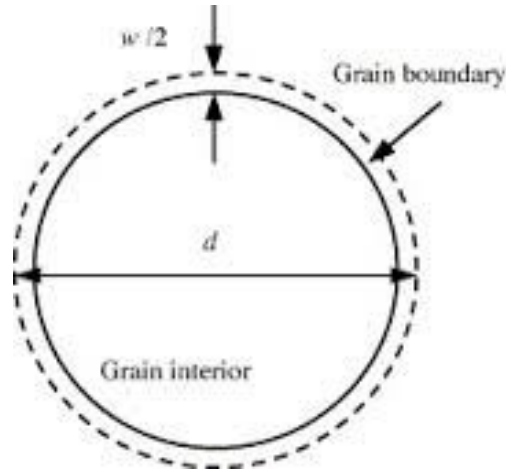
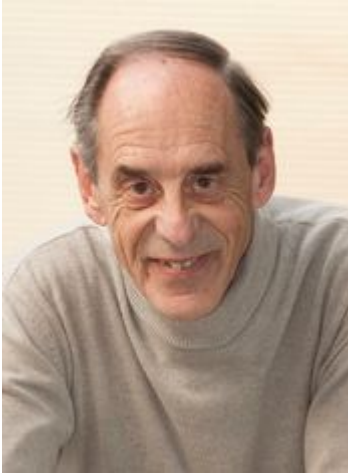


Ультрадисперсные металлические среды.
И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик,
М. : Атомиздат, 1977 . – 264 с.

На предприятиях и организациях атомно-энергетической промышленности в 50-е годы при создании диффузионных технологий изотопного обогащения урана были впервые синтезированы наноразмерные металлические порошки. Их производство (УЭХК, г. Новоуральск) и успешное применение было отмечено в 1958 г. Ленинской премией (И.К. Кикоин, И.Д. Морохов, В.Н. Лаповок и др.).

В 70-е годы в отрасли начаты открытые исследования: созданы 2 отраслевые лаборатории (в НПО «Красная Звезда» и в МИФИ), при АН СССР сформирован координационный совет (И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин).

Идея о нанокристаллических материалах (Г. Гляйтер, 1981 г.)



С уменьшением размера зерен поликристалла увеличивается объемная доля межкристаллитных границ (границ зерен), имеющих свойства, сильно отличающиеся от свойств материала с правильной кристаллической решеткой. Поэтому в области размеров зерен менее 100 нм следует ожидать существенного изменения физических, механических, химических свойств материалов.

Первые результаты о нанокристаллах (Г. Гляйтер, 1980-е гг.)

| Свойство | Материал | Нанокристалл | Обычный кристалл |
|--------------|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| КТР | Cu | $31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ | $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| Плотность | Fe | $6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ | $7.8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ |
| Теплоемкость | Fe | 0.65 Дж/кг | 0.42 Дж/кг |
| Диффузия, Q | Cu | 12 ккал/моль | 47 ккал/моль |
| Прочность | Сталь | $5.8 \cdot 10^3 \text{ МПа}$ | $4.9 \cdot 10^2 \text{ МПа}$ |

Были получены нанокристаллы, исследованы их свойства, показано, что они порой фантастически отличаются от свойств обычных поликристаллических материалов