



ГЛАВА 4

ДИАГНОСТИКА НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Новые суперлинзы – база будущей оптоэлектроники¹

Группа ученых из Калифорнийского университета Беркли создали суперлинзы (рис. 4.1), которые могут преодолеть ограничивающий дифракционный диапазон микроскопов, работающих на обычной световой оптике. С помощью тонкой серебряной фольги и ультрафиолетового света исследователи смогли получить изображения с разрешением около 60 нм матрицы нанопроводников и начертание слова «NANO», нанесенное на органическом полимере (рис. 4.2), в то время как дифракционный предел разрешения обычных оптических микроскопов – 400 нм.

О своем открытии ученые сообщили в апрельском выпуске журнала Science. Благодаря этому открытию исследования в области нанотехнологий и конструирование наномашин станут более легкими и удобными, а главное – дешевыми. Также развитие этой технологии может по-

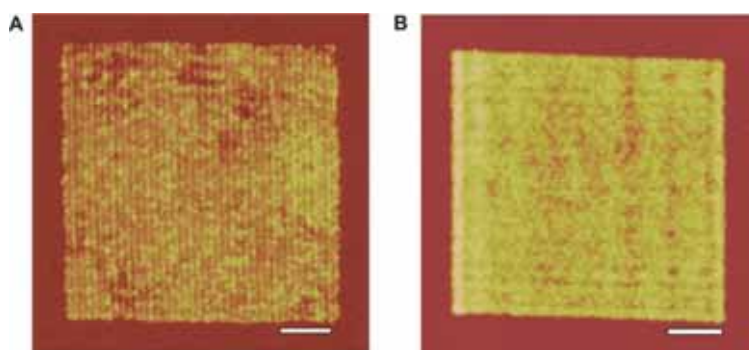


Рис. 4.1. Микроскопия с помощью серебряных суперлинз. Видно различие в разрешении, с которым были получены изображения (слева – 60 нм, справа – 321 нм). Масштабная метка для обоих изображений размером 2 мкм

¹ University of California – Berkeley: New superlens opens door to nanos-scale optical imaging, high-density optoelectronics (<http://www.berkeley.edu/>).

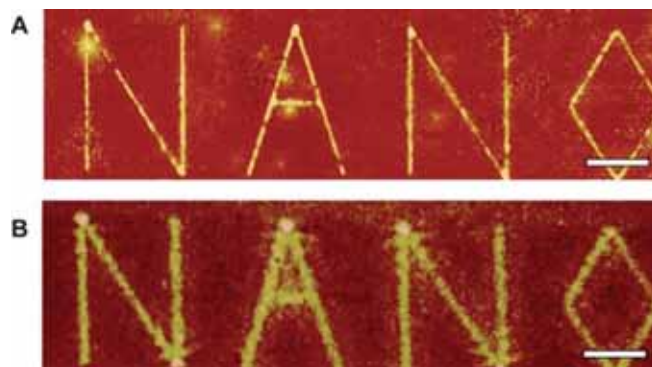


Рис. 4.2. На верхнем рисунке (А) видно слово «NANO», а ниже (В) суперлинзы были убраны. Разрешение полученного изображения – 60 нм (рис. А). Без суперлинзы разрешение составило 321 нм (рис. В). Масштабная метка для обоих изображений размером 2 мкм

служить базой для расширения емкости DVD-дисков. Как предполагают ученые, на таком сверхъемком DVD-диске можно будет хранить всю Библиотеку Конгресса США, а это уже действительно фантастическая емкость для 12-сантиметрового диска. «Наша работа в первую очередь затронет область хранения данных на DVD-дисках. Но кроме хранения информации можно будет использовать принцип суперлинз в биологической микроскопии и инструментах для нанотехнологов», – комментирует результаты своей работы Ксианг Жанг, профессор университета в Беркли.

Никола Фанг, один из коллег Жанга, предполагает, что суперлинзы пригодятся в первую очередь для оптической микроскопии в медицине и биологии. С помощью современных оптических микроскопов ученые могут увидеть только такие крупные компоненты клетки, как митохондрии и ядро. Н. Фанг утверждает, что с суперлинзовой микроскопией ученые смогут наблюдать за движением белков вдоль микротрубок цитоскелета. С помощью сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии сегодня можно разглядеть объекты размерами в несколько атомов. Но для получения таких изображений потребуется много времени, так как эти виды микроскопии ограничены по перемещению зондов, сканирующих поверхность. Также с их помощью нельзя изучить живой образец клетки, поскольку препараты для СТМ и АСМ нужно специально подготавливать.

«Главное преимущество оптической микроскопии состоит в том, что мы видим изображение живого образца в реальном времени, – говорит Фанг. – Вот почему с помощью суперлинз можно будет исследовать действующие биологические наносистемы и пытаться конструировать их. А биологи смогут лучше разобраться в природе различных заболеваний».



Открытие суперлинз положило конец дебатам физиков и инженеров о том, как можно обойти дифракционный барьер. Обычные оптические линзы, сделанные человеком или существующие в природе (капли воды, прозрачные кристаллы и т.п.), передают изображение от световых волн, отражающихся от рассматриваемой поверхности.

Предельную разрешающую способность микроскопа часто называют дифракционным пределом, поскольку она определяется явлениями дифракции на входном зрачке. Правда, до открытия суперлинз уже удавалось с помощью ряда остроумных ухищрений «заглянуть» несколько дальше этого предела: это метод, основанный на применении иммерсионных систем (в котором пространство между предметом и объективом заполняется специальными средами) и позволяющий повысить разрешающую способность примерно в 1,5 раза; метод темного поля, основанный на явлении рассеяния света на малых частицах и позволяющий регистрировать наличие сверхмалых частиц, когда их размеры лежат за пределом разрешающей способности микроскопа; метод фазового контраста, с помощью которого можно изучать полностью прозрачные объекты.

Пользуясь современным языком теории информации, можно сказать, что за попытку проникнуть за дифракционный предел приходится платить ценой потери информации о деталях изучаемого объекта. Действительно, методы субмикроскопии позволяют судить лишь о наличии микрообъектов в поле зрения микроскопа, но не об их форме и других деталях.

Весьма заметный качественный скачок в методах микроскопии был сделан физиками, которые стали использовать инфракрасное, ультрафиолетовое и другие не видимые для глаза излучения. Применение этих излучений для освещения объектов наблюдения было связано с их способностью поглощать, отражать, пропускать и преломлять падающее на них излучение. Поэтому, вообще говоря, при использовании излучений различных участков спектра эти объекты выглядят по-разному. Следовательно, подбирая соответствующее освещение, можно получить новую информацию о предмете, так как характеристики поглощения, отражения, пропускания и преломления реальных неорганических и органических веществ зависят от длины волны. Короче говоря, получить 100-процентное изображение без потерь информации невозможно даже с применением «невидимых» лучей.

Все приборы, использующие не видимые глазом излучения, состоят из осветителя (источника освещения), оптических элементов (линз, зеркал, призм и т.п.), пригодных для работ в данном участке спектра, и элементов, преобразующих «невидимое изображение» в видимое. Прорыв в системах «невидимой» микроскопии состоит в том, что ученые из Беркли смогли ввести в конструкцию таких микроскопов новый элемент – суперлинзу из пленки серебра.



104 Глава 4. Диагностика наноструктур и наноматериалов

В 2000 г. британский физик Джон Пендри сделал теоретическое предположение, что «невидимые» лучи можно захватить и сфокусировать материалом с отрицательным коэффициентом преломления. До него 30 лет назад такое же предположение сделал русский физик Виктор Веселаго. Однако физики до сих пор сомневались в том, что такой материал может вообще существовать. Как известно из основ оптики, коэффициент преломления может быть только положительным. Теории Веселаго и Пендри базируются на том, что электромагнитные световые волны, попадая на поверхность с отрицательным коэффициентом преломления, возбуждают коллективную поверхностную волну, или электронные колебания, называемые поверхностными плазмонами. В результате и происходит захват и фокусировка «невидимых лучей». С тех пор исследователи пытались получить эффект отрицательного коэффициента преломления, используя различные виды волн.

В 2003 г. группа Жанга была первой доказавшей, что «невидимые» лучи можно фокусировать суперлинзами из серебра. Затем команда Жанга улучшила технику Е/У-микроскопии до того, что сейчас можно видеть объекты размерами 60 нм. Длина волны Е/У-света в установке составила 365 нм.

Лабораторная установка конструировалась следующим образом (рис. 4.3). Ширина матрицы нанострун (или, как их еще называют, нанопроводников) составила 40 нм, а слова «NANO» — около 60 нм. В эксперименте эти объекты поместили перед суперлинзой, которая представляла собой пленку из серебра толщиной 35 нм. После суперлинзы исследователи расположили слой полимера-фоторезиста, на котором можно вытравить изображение, сформированное UV-светом. Примечательно то, что эта суперлинза не дает 100-процентного качества изображения. Теперь исследователи будут работать над тем, что-

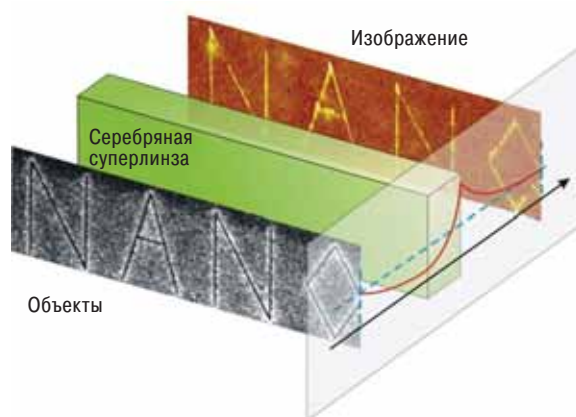


Рис. 4.3. Принцип действия микроскопа на суперлинзах



бы максимально приблизиться к идеальному качеству. «Мы не получили идеального изображения в нашем эксперименте, — говорит Фанг. — Но одно ясно: наше изображение гораздо лучше и точнее тех, которые мы видим в оптических микроскопах».

Это только начало долгого пути в разработке сверхточных оптических микроскопов и DVD-дисков высокой плотности записи. Но, как сказали ученые, игра стоит свеч. Тем более что проблема дифракционного предела универсальна: используя тот же принцип, можно улучшить современные астрономические приборы до почти фантастической точности.

Оптическая микроскопия для манипулирования нанотрубками¹

Исследователи из Калифорнийского университета (Риверсайд, США) использовали флуоресцентные квантовые точки для того, чтобы увидеть однослойную нанотрубку с помощью оптической микроскопии. Этот метод можно будет применить для облегчения сборки микро- и наносистемных устройств на основе нанотрубок.

«Исследования, связанные с манипулированием и построением систем из нанотрубок, теперь значительно упростятся, так как для визуализации можно будет использовать обычный оптический микроскоп, — сказал Майри Озка. — Применение оптической микроскопии значительно уменьшит стоимость проведения исследований, так как сейчас для подобных целей используют атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию».

В основе нового метода лежит нанесение на поверхность нанотрубок флуоресцентных квантовых точек на основе нанокристаллов *CdSe-ZnS*.

Нанесенные нанокристаллы флуоресцируют, что можно легко увидеть в обычный оптический микроскоп. Озка и его команда планируют в будущем исследовать полученные нанотрубки с помощью наноманипулятора.

О своей работе исследователи доложили в Nano Letters.

Как «Многоножка» залезла в микроскоп, или Оптическая микроскопия в нанорежиме²

Группа исследователей из разных университетов Великобритании получили грант на 3 млн долл. для того, чтобы создать оптический микроскоп, способный работать со структурами размером до 13 нм. Как известно, максимальное разрешение оптических микроскопов связано с длиной волны видимого света. Это значит, что объекты, длина

¹ Новости нанотехнологий. Журнал НМСТ. 2005. № 2.

² Новости нанотехнологий. Журнал НМСТ. 2005. № 6.



106 Глава 4. Диагностика наноструктур и наноматериалов

которых меньше 200 нм, нельзя увидеть с помощью световой микроскопии. Поэтому заявление английских ученых кажется своего рода сенсацией.

На самом деле ученые используют новую технологию, которая представляет собой гибрид устройства «Многоножка» (рис. 4.4) (Millipede), разработанного исследователями из IBM, и сканирующей оптической микроскопии ближнего поля SNOM (scanning near-field optical microscopy). Поэтому новый микроскоп назван Spomilipede (SNOM Millipede). Как говорит профессор Грэхем Легетт, новый микроскоп будет универсальным инструментом как в микросистемной технике и электронике, так и в молекулярной биологии и физике твердого тела. Над созданием этого устройства сейчас работают три института Великобритании: Институт Глазго, Институт Манчестера и Институт Ноттингема.

Основа микроскопа – набор атомно-силовых «ножек» устройства Millipede, которые проводят сканирование исследуемой поверхности (рис. 4.5). Команда IBM до сих пор не может определиться, запускать ли новое устройство хранения данных (а «Многоножка» задумывалась именно как молекулярная память) в производство.

SNOM-технология учитывает детекцию отражения света от атомно-силовых кантилеверов «Многоножки». При этом используются современные вычислительные технологии для построения готового изображения.

Ранее Национальный институт стандартов и технологий США (NIST) продемонстрировал оптический микроскоп, основанный на SNOM-технологии. Тогда предел разрешения составлял 40 нм. В гибридном же устройстве ученые смогут увидеть структуры размерами до 13 нм.

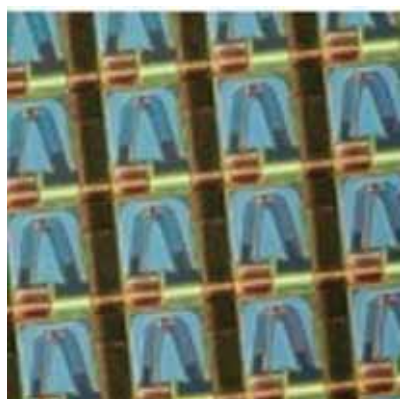


Рис. 4.4. «Многоножка»

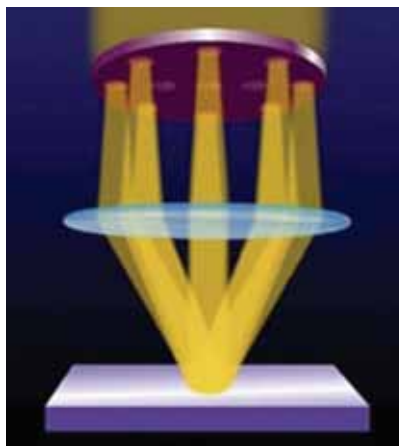


Рис. 4.5. SNOM-микроскопия



Лазерная идентификация материалов¹

Недорогое решение для идентификации важных документов с помощью лазера было разработано в Imperial College в Лондоне. Метод получил название «Laser Surface Authentication» (LSA). Система сканирует поверхность бумаги, пластика, металла, керамики в целях обнаружения «отпечатка» материала, по которому документ (объект) можно идентифицировать. В результате записывается оригинальный образ, отличительный «отпечаток». Собственно отпечаток получается благодаря микроскопическому «несовершенству» поверхности материала, а это несовершенство участка сканируемой поверхности настолько мало, что его практически невозможно воспроизвести. Так вкратце объясняет суть новой технологии Рассел Кауберн, профессор в области нанотехнологий при Imperial College в Лондоне. «Мы не должны даже как-то изменять сам идентифицируемый (защищаемый) объект — он уже имеет свои уникальные характеристики на своей поверхности».

Лазерное сканирование может быть применимо для таких документов, как паспорта, кредитные карты, ID-карты, музыкальные или DVD-диски, банкноты и пр. Такой подход обеспечивает высокий уровень «встроенной» защиты, при этом он очень дешевый (материал объекта никак не модифицируется) и простой — проще, чем при использовании голограмм и т.п.

В основе метода лежит оптический феномен «лазерного пятна», который возникает при скольжении сфокусированного луча по поверхности, например, бумаги и рассеивается определенным образом, который определяет поверхность материала. Специальный сканер фиксирует отраженный луч.

Такие пятна, как и человеческие отпечатки пальцев, — практически уникальны. Кауберн отмечает, что данный подход позволит снизить случаи мошенничества в большинстве сфер деятельности, поможет в борьбе с терроризмом.

Если использовать лазерное сканирование, скажем, в паспортной системе, то вкратце схема применения такова: прежде чем выдать документ владельцу, поверхность его материала (будь то бумага или пластик) вначале сканируется, считанная информация преобразуется в код, например серийный номер этого документа, и соответственно заносится в базу данных, после чего уже выдается на руки владельцу. Считается, что небольшой участок каждого материала уникален по своей микроструктуре, вследствие чего подделать документ будет практически невозможно, потому что сделать точную копию «кода» документа нельзя.

¹ THE INQUIRER: Laser authentication system may foil ID thieves.



Математическая модель квантовых точек открывает их новые свойства¹

О квантовых точках сегодня знает большинство молодых ученых и просто интересующихся высокими технологиями. Эти нанокристаллы, состоящие из нескольких сот атомов, могут применяться в квантовых компьютерах и системах медицинской диагностики в качестве маркеров. Оптические и электрические свойства этих наноструктур сильно отличаются от такого же материала в макроскопическом масштабе. Но, как было недавно установлено учеными из Национальной лаборатории в Беркли (США), главнейшие электрические свойства квантовых точек понимались превратно в течение целого десятилетия.

Ученые-теоретики из отдела энергетики Национальной лаборатории в Беркли установили, что диэлектрическая функция квантовых точек, которая показывает, как изменяется заряд наносистемы от наличия внешнего электрического поля, не зависит от ширины запрещенного энергетического слоя квантовой точки, как это предполагали ранее. Наоборот, диэлектрическая функция квантовых точек, находящихся в нано- и микроразмерном диапазоне, практически аналогична функции макроскопических материалов, даже вблизи поверхности квантовой точки (рис. 4.6).

«Одно из интересных свойств квантовых точек — то, что значение ширины их запрещенного энергетического слоя намного больше, чем то же в макроскопическом материале. И при этом ее суммарная диэлектрическая постоянная намного меньше. Поэтому логично было пред-

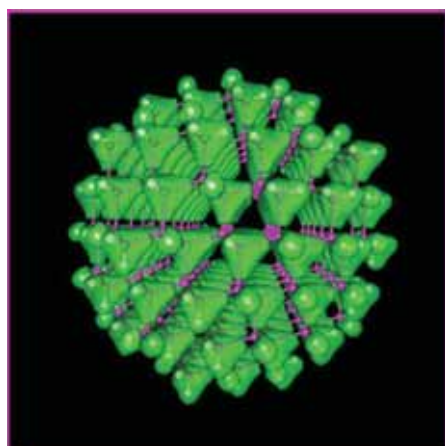


Рис. 4.6. Плотность заряда электронов (показана зеленым) квантовой точки из арсенида галлия, состоящей из 465 атомов

¹ BERKELEY: A New Model of Quantum Dots: Rethinking the Electronics.



положить, что диэлектрические постоянные зависят от ширины запрещенного энергетического слоя», — объясняет Лин-Вонг Вонг из отделения вычислительных исследований лаборатории в Беркли.

Однако недавно французские ученые из Института электроники Норда во главе с Кристофом Делеруа поставили под сомнение это утверждение, бытующее уже несколько лет в области квантовых точек. Они начали проверку взаимосвязи между диэлектрической постоянной и шириной запрещенного энергетического уровня *ab initio* (т.е. заново, начиная с основ). Для расчетов ученые использовали специальную программу расчета механических электронных систем PEtot, написанную Вонгом. Затем ученые провели вычисления на суперкомпьютере Seaborg, расположенном в отделе вычислений энергетики лаборатории Беркли.

Ширина запрещенного энергетического слоя полупроводника — это энергия, необходимая для того, чтобы переместить электрон, находящийся на одном из разрешенных уровней, на пустой разрешенный уровень с другой энергией. Ширина пространства между этими двумя разрешенными уровнями определяется для каждого атома отдельно по законам квантовой механики, и нельзя поместить электрон где-то между разрешенными уровнями. Поэтому пространство между уровнями называется запрещенным энергетическим слоем. Например, фотон, поглощенный атомом, может вытолкнуть электрон на другой разрешенный уровень только в том случае, если у него достаточно энергии для преодоления энергетического потенциала этого уровня. При этом на энергетическом уровне, где был электрон раньше, образуется «дырка» противоположного заряда. И наоборот: если атом испускает фотон, то электрон перемещается на уровень вниз, а фотон имеет энергию, равную энергетическому потенциалу, на который «опустился» электрон. Этот принцип используется в полупроводниковых светодиодах (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Изменение ширины запрещенного энергетического слоя приводит к возникновению квантовых точек разного цвета



110 Глава 4. Диагностика наноструктур и наноматериалов

Каждый полупроводник имеет свои характеристики энергетических уровней. Однако они различаются для материала в макромасштабе и для квантовых точек, сделанных из того же полупроводника. Чем меньше квантовая точка, тем «шире» расстояние между энергетическими уровнями. Для арсенида галлия, например, ширина запрещенного слоя – 1,52 эВ, а у квантовой точки на основе арсенида галлия, состоящей из 933 атомов, – 2,8 эВ, у такой же квантовой точки, состоящей из 465 атомов, – 3,2 эВ. Изменяя размер квантовой точки, можно изменить их цвет, при этом квантовые точки состоят только из того же арсенида галлия.

Используя суперкомпьютер Seaborg, ученые установили распределение электронной плотности квантовой точки в зависимости от ее размера и внешних воздействий (наличия, например, слабого электромагнитного поля от единичного электрона). Для расчетов использовалась аппроксимация локальной плотности. Результаты показали, что данные моделирования хорошо согласовываются с результатами экспериментов, повторно проведенных учеными.

Ученые рассчитали таким образом квантовые точки из 465-атомного арсенида галлия (рис. 4.8) и 465-атомного кремния. Дальнейшие исследования показали, что прямой взаимосвязи между диэлектрической постоянной квантовой точки и шириной запрещенного слоя нет. На это также указывает упрощенная математическая модель квантовой точки, составленная учеными. «Для того чтобы установить это, нам понадобились многие часы работы суперкомпьютера, – говорит Вонг. – Мы также составили простую модель расчета диэлектрических характеристик квантовой точки. Мы уверены, что эта модель будет полезна всем исследователям, изучающим квантовые точки и проектирующим наносистемы на их основе».

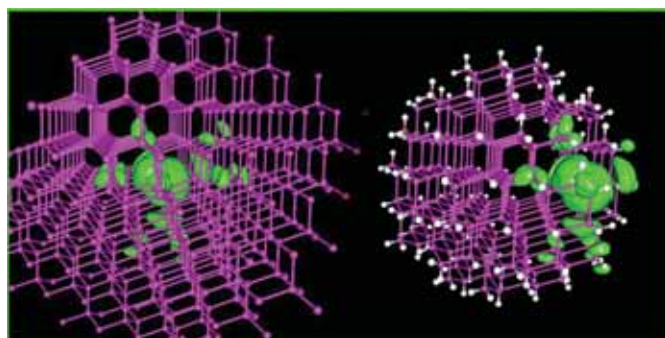


Рис. 4.8. Зеленым изображены изменения электронной плотности, вызванной присутствием одного электрона в макроскопическом арсениде галлия (слева) и в квантовой точке, состоящей из 465 атомов (справа). Как видим, ответная реакция систем схожа



Компания НТ-МДТ вывела на рынок новые DLC-иглы



Компания НТ-МДТ вывела на рынок новые DLC-иглы¹

Недавно компания НТ-МДТ предложила рынку новые суперострые алмазоподобные иглы (Super sharp Diamond-Like Carbon tips – DLC). Такие иглы с типичным радиусом кривизны 1 нм необходимы для получения высокого разрешения на объектах размером в несколько нанометров. Новые DLC-иглы имеют длительное время жизни благодаря высокой износостойкости материала.

DLC-иглы могут быть выращены на любом зонде стандартной серии. Каждая кремниевая игла после процесса выращивания проверяется на РЭМе. Это позволяет отобрать зонды с DLC-иглой, длина которой превосходит другие на 20 нм и более. Иными словами, одна из игл имеет рабочую длину не менее чем 20 нм (рис. 4.9).



Рис. 4.9. DLC-игла

Д.В. Клиновым (Институт биорганической химии РАН) была получена СТМ-картинка ДНК (рис. 4.10) на модифицированном графите (НОРГ) с суперразрешением DLC-иглами на модели Solver BIO (NT-MDT Co.). Размер ДНК (2–2,5 нм) почти идентичен реальному размеру ДНК (~2 нм)! Стандартные зонды обеспечивают визуализацию ДНК размером 10–15 нм.

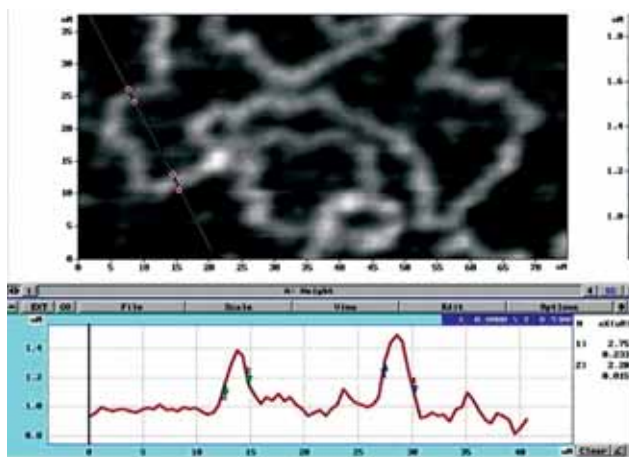


Рис. 4.10. ДНК на модифицированном графите (НОРГ)

¹ NT-MDT.



«Невидимое сделать видимым»¹

На Всемирной выставке «EXPO-2005» в Японии представлен совместный проект Агентства по науке и инновациям и компании NT-MDT 15 апреля 2005 г. Российский космонавт Сергей Крикалев доставил на Международную космическую станцию небольшой прозрачный кристалл с запаянной внутри кремниевой пластиной с изображением «Моны Лизы». Размер этого изображения 8×8 мкм, и сделано оно методом нанолитографии с помощью оборудования, разработанного компанией NT-MDT (Зондовая нанолaborатория NTEGRA, материал – окись титана на кремниевой подложке). Увидеть это изображение можно только с помощью сканирующего зондового микроскопа. В таком виде «Мона Лиза» представляет совместный проект Агентства по науке и инновациям и компании NT-MDT, названный «Невидимое сделать видимым» и осуществленный художником Георгием Пузенковым. Проект посвящен нанотехнологиям – самой передовой сегодня области науки. Космонавты собираются выпустить мини-«Мону Лизу» в открытый космос.

Сама же картина «Single Mona Liza 1:1» известного художника-постмодерниста Георгия Пузенкова, послужившая прообразом микроизображения, отправлена на Международную космическую станцию с итальянским космонавтом Роберто Виттори в ознаменование 500-летия известного творения великого мастера эпохи Возрождения Леонардо Да Винчи «Мона Лиза». Творчество художника Георгия Пузенкова построено на осмыслении великого культурного наследия прошлого в связи с возможностями, которые дают нам современные технологии.

Кроме того, на Всемирной выставке «EXPO-2005», проходившей с марта по сентябрь 2005 г. в Айти (Япония), в которой участвовали более 120 стран мира, символами российской экспозиции стали скелет мамонта, муляж мамонтенка Димы и «Мона Лиза» Георгия Пузенкова. Компания NT-MDT, представляя Россию на выставке, с успехом продемонстрировала свое оборудование, в том числе зондовую нанолaborаторию NTEGRA, и конечно, совместный проект с Георгием Пузенковым.

¹ Новости нанотехнологий. Журнал НМСТ. 2005. № 8.