

ВЪГЛЕРОДНИ НАНОСТРУКТУРИ В НАНОТЕХНОЛОГИИТЕ

Никола Копринаров, Мариана Константинова*

Векове наред нашите сетивни и двигателни органи са определяли една естествена граница на размерност на предметите, с които боравим. Както много малките и леки, така и прекалено големите, тежки и обемисти предмети са били винаги нежелани за ежедневна употреба. Тази причина е обуславяла слабия интерес на хората към намаляването на теглото и размерите на предметите. Нещо повече, в много от случаите размерите на естествено получаващите се малки предмети са били увеличавани, за да стане тяхното използване по-удобно. Едно от малкото изключения през последните векове е увлечението по малките гравюри и смяляването на движещи се механични уреди, играчки и часовници.

В един от основните двигатели за непрекъснатата миниатюризация в последно време се превърна съобщителната техника и най-вече електрониката. Тук резултатите са главозамайващи. Конкурентната борба за увеличаване функционалните възможности на изделията, намаляване разходите за тяхното изработване, количеството на вложените материали, намаляването на консумираната от тях енергия и все по-голямото усъвършенстване с цел мобилност и удобство при използването им, наложили постоянния стремеж и надпревара в миниатюризацията. През последните 50-60 години това се отразява в двукратно намаляване на размерите на електронните елементи на всеки 18 месеца. Свидетели сме как всяко ново изделие на електрониката, появяващо се на пазара, винаги е с разширени функционални възможности и подобрени параметри.

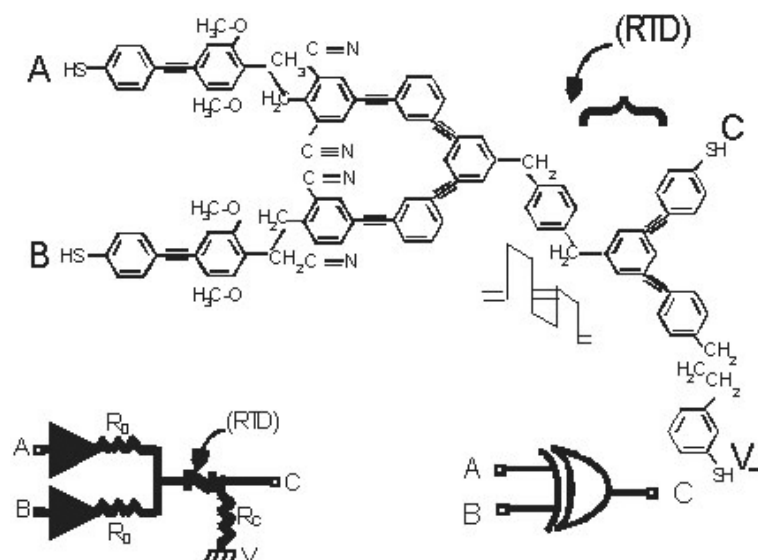
Отдавна е осъзнато, че намаляването на размерите на каквото и да е изделие, включително и на електронните компоненти и на направените с тях устройства, не може да се постигне с механично намаляване на размерите му. За да се предприеме нов етап на миниатюризация, трябва успоредно с него да бъдат решени и възникващите проблеми. От една страна, те се отнасят до пригодността на машинния парк към новопоставените изисквания, необходимостта от промени в технологиите на самото производство и начина на свързване на новите компоненти. От друга страна, процесът на

* ЦЛСЕНЕИ, БАН

промяна не може да протича много бързо и е свързан с големи финансови разходи, които изискват всяко изделие да бъде произвеждано най-малкото до възвръщане на предварително вложените в него средства. Независимо от това, че за по-голяма ефективност на миниатюризацията, при нейното прилагане се използват най-новите постижения на измерителната техника, употребяват се материали, химикали и кристали с най-висока чистота и качество и процесите се контролират възможно най-строго, не е възможно да се преминат границите, които се определят от състоянието на другите области на науката и техниката, съпътстващи развитието на този клон и доставящи необходимата му техника и технологии.

За да се преодолеят тези ограничения, много често на помощ идват технически решения, основани на нови принципи. За електрониката това се илюстрира сравнително лесно. Съвременната микроелектроника се гради на базата на полупроводникови кристали и на интегрални методи за обработка на тяхната повърхност. Смята се, че с достигане на размери на компонентите от 100 до 150 нанометра ще се изчерпят напълно възможностите на тези технологии. Например естествените статистически флуктуации при легирането, дефектите в кристалите, неточностите в процесите на обработка, ще доведат до толкова големи отклонения в параметрите на отделните елементи, че те няма да могат да бъдат използвани.

За възможен изход от ситуацията се предлага да бъде създадена електроника на съвършено нова основа. Отдавна вече се работи по проблемите на молекулярната електроника, на спинтрониката, на електрониката на базата на квантови ефекти и т.н. Фиг. 1 илюстрира как според различната проводимост на молекулите могат да се създадат някои активни електронни елементи или логически схеми. Със слизането на ниво молекула, автоматично се намаляват и размерите на компонентите, отпадат въпросите с литографията и обработката, необходима за получаване на съответен елемент. Това обаче не означава, че при всяко ново предложено решение не се появяват проблеми, които в крайна сметка могат да се окажат непреодолими и да изключат неговото внедряване.

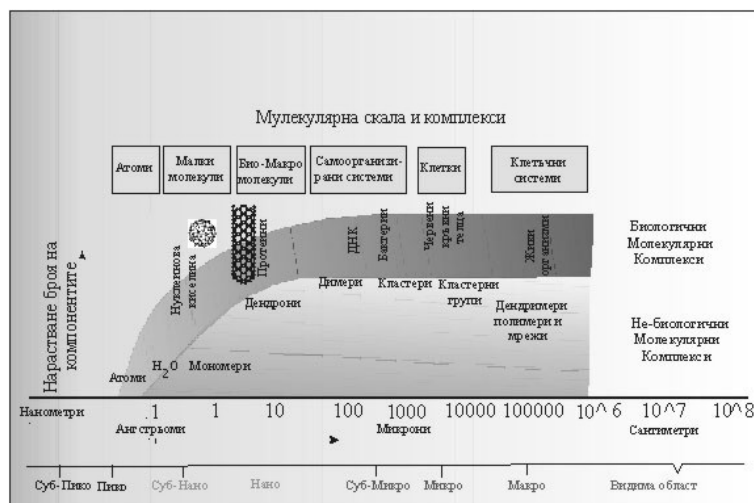


Фиг. 1.

Подобни примери, които показват как естествените потребности, продиктувани от живота, насочват към търсене на нестандартни за момента решения, могат да бъдат посочени и в областта на микробиологията, на генетиката и в други сфери на науката.

За да се разбере по-ясно кои области на техниката, технологиите и човешкото познание се очертават като обект на нанотехнологиите, ще използваме Фиг. 2. На нея е показана скала в нанометри и са показани местата на различни миниатюрни обекти според размерите им. Вижда се, че преобладаващата част от биологичния и генетичния материал, който лежи в основата на микробиологията и генетиката, се намират в областта над 500 nm. Под нея е разположена областта 0,1 - 100 nm, в която попадат молекулите и кластерните образувания.

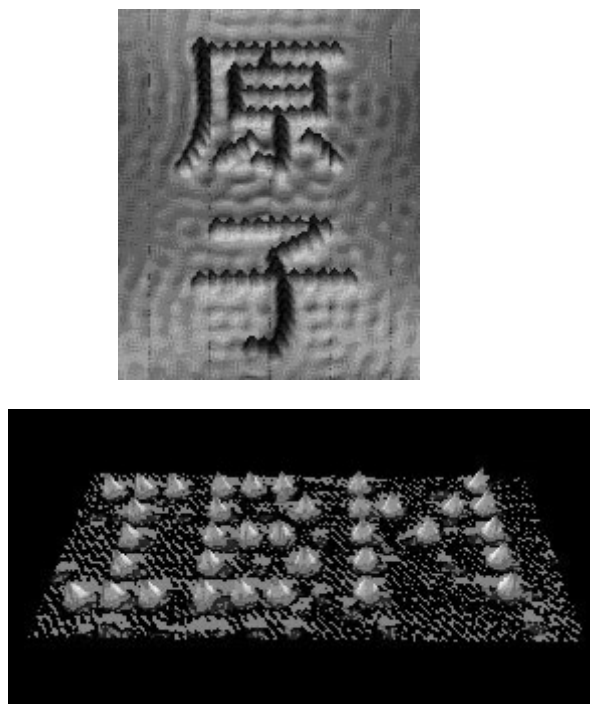
Може най-общо да се каже, че всички технологии, които се отнасят до получаването, изучаването, манипулирането, групирането и използването на материалите и частиците с размери, лежащи в областта до 100 - 200 nm, попадат 100 % в понятието нанотехнологии.



Фиг. 2.

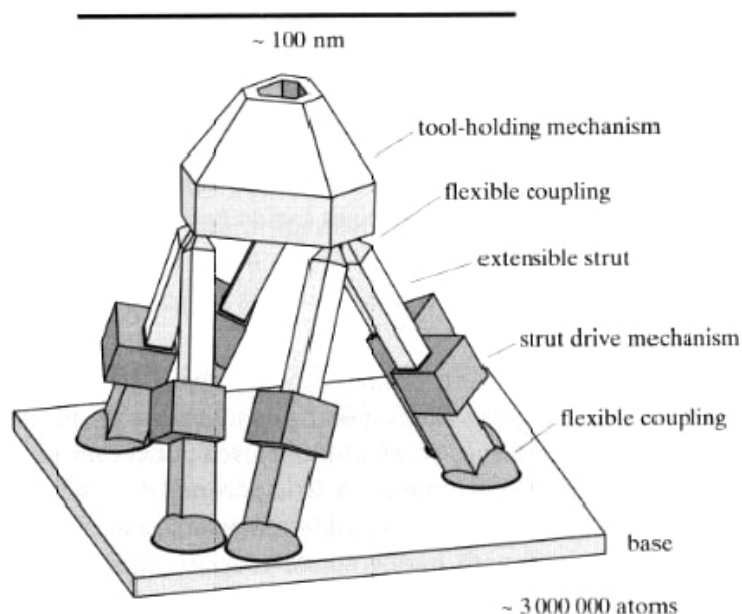
Основната специфика на тези технологии е, че те не са аналогични на технологиите, боравещи с материали в големи количества и размери, познати в ежедневието. Материалите от всекидневната ни практика са най-често подредени периодични структури, в които отделните атоми от един и същи вид са поставени при еднакви условия сред съседите си и проявяват по аналогичен начин свойствата си. Те оформят колективно поведение, което ние сме изучили и използваме. С намаляването на размерите и придвижването към лявата част на скалата от Фиг. 2, влиянието на индивидуалността на всеки атом се проявява все по-силно, за да достигне накрая до доминиращо. Тук квантовият характер на явленията и множеството въздействия, които могат да променят съществено поведението на единичния атом при групирането му с други от еднакъв или различен вид, могат да доведат до създаване на материали със съвсем различни, а понякога и с необичайни свойства. Тази особеност е причина за големия интерес към този нов вид материали и технологии. За да могат тези технологии да се развият и да се създадат нови материали на тяхна база, очевидно ще трябва да се създадат и благоприятни предпоставки за това: развитие на уреди за наблюдение и манипулиране на нанообекти, развитие на познанията за тези обекти, създаване на специалисти, запознати с квантовите явления, способни да мислят по начин, съответстващ на новите постижения на науката.

Не е трудно човек да предположи, че най-доброто решение на проблемите, свързани със създаването и използването на нанообектите, би било атомите да могат да бъдат подреждани един по един. В такъв случай би могла не само да се повтори всяка позната досега комбинация от атоми, но да се реализират и онези подреждания, които да доведат до създаване на нови материали. Както трябва да се очаква, проблемите, свързани с манипулирането и подреждането на атоми, не са малко и все още не всички са решени. Нещо повече, дори въпросът, възможна ли е произволна подредба на атоми, е дискуссионен. Едно съществено възражение срещу възможността за произволно подреждане е, че атомите, при приближаването си близо един до друг, се свързват помежду си. Това означава, че атомът, който искаме да пренесем, трябва да се свърже с устройство, с което да го пренасяме, и когато го поставим до другите атоми, той да се отдели от преносителя си, за да се свърже в новата атомна конфигурация. Решение на проблема учените търсят в използването на помощни повърхности. Тогава свързването на атомите помежду им става върху повърхността (най-често на кристал), върху която те остават постоянно прилепени. Самото преместване на вече захванатите от повърхността атоми е технически възможно и бе демонстрирано от специалистите на IBM с подреждане на Fe атоми върху Si кристали и Xe атоми върху кристали Ni (Фиг. 3). Особено подходящи за линейни подреждания са краищата на атомните равнини на кристалите. За добавяне или отнемане на атоми от повърхност, най-удачно е да се използват молекули, чиито връзки с атома, който трябва да се поставя или маха, са съответно по-слаби или по-силни от връзката на атома с атомите от повърхността.



Фиг. 3.

За да се създаде една структура от повече атоми или набор структури от един и същи вид, е необходимо процесът на подреждане да може да се провежда бързо и точно. Освен това, за да се създаде материал, имащ практическа стойност, е необходимо броят на подредените атоми в него да бъде огромен. Това отдавна породило идеята за създаване на микророботи, способни да извършват атомни подреждания, да се самовъзпроизвеждат, когато е необходимо и да работят едновременно. Има много идеи как да изглеждат тези роботи (напр. вж. Фиг. 4), как да се конструират, за да имат необходимата точност, която да не се влияе от температурата, как да се програмират и т.н. Поради изключително малките им размери и изискванията за прецизност, самоизграждането им и най-вече точното им самовъзпроизвеждане се явяват неотменимо изискване към тях.



Фиг. 4.

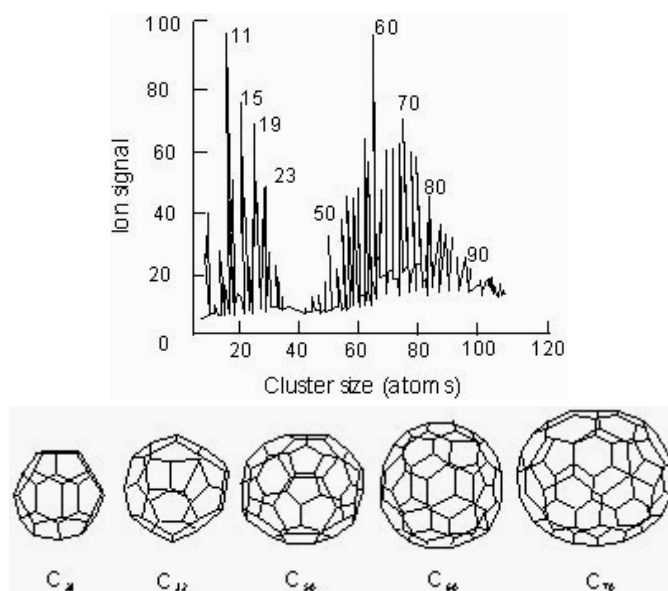
Разработването на технологии за изграждане на всевъзможни обекти с предварително определена структура би могло да има изключително голямо значение и за развитието на редица важни области на човешката цивилизация. Например в медицината могат да се посочат клонове, където такива изкуствено създадени структури или биороботи биха могли да се използват с голяма ефективност. С тяхна помощ се очаква да се осъществят генетични намеси в организма, създаване на биосензори за контрол и наблюдение на процесите в него, дори на равнище клетка, създаване на изкуствени устойчиви тъкани и органи, транспорт и ефективно използване на лекарствени препарати, диагностика и лечение, повишаване на дълголетието чрез подобряване състоянието на имунната система, отстраняване на тумори и т.н.

За да могат биологичните роботи да осъществяват желаните от нас функции в целия организъм едновременно, те очевидно трябва да са много на брой и да притежават възможността за самовъзпроизводство в организма. Тук възникват множество въпроси, които са от огромна важност. Те са и обект на сериозна дискусия в научните среди. За разработките с биологично приложение трябва да може да се гарантира, че няма да бъдат използвани с противохуманна насоченост,

че те самите, при възпроизводството им, няма да се изродят така, че да станат опасни и т.н.

Идеален продукт на нанотехнологиите би бил онзи, който може да се получи със 100 % възпроизводимост, който е стабилен и който наистина притежава уникални качества. Един такъв пример могат да бъдат фулереновите структури. Тяхното откриване има следната любопитна история.

В университета в Съсекс, Англия, Walton и неговите колеги R. Eastmond и T. R. Jonson, които работили върху синтеза на въглеродни вериги, през 1976 г. стимулирали изследванията на Kroto върху микровълновото поглъщане в тези вериги. Сравнението на това поглъщане с поглъщането в по-дългите вериги от типа ($\dots \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv \dots$) с резултатите, познати от радиоастрономията, показали, че аналогично поглъщане има прахът, изпускан от червените гигантски звезди, богати на въглерод. Понеже през 1960 г. е било известно, че въглеродни кластери, имащи до 33 атома, могат да се получат при дъгов разряд, това довело до търсенето на вериги с брой на атомите до 33 и в звездния прах. За целта Kroto обединява усилията си с Robert Curl и Richard Smalley за имитиране на звездната химия. Последните разработват апаратура за получаване на въглеродни кластери с помощта на лазерно изпарение на въглерод от графитна мишена.



Фиг. 5.

Първите изследвания на кластерите, получени по този метод, показали нещо неочаквано – малките кластери са с нечетен брой атоми: 3, 5, 7 ... 23, а по-големите – само с четен брой. Частиците C_n с $n < 30$ са склонни да реагират с N и H и да образуват вериги от типа HC_nN , докато тези с $n > 30$ са реакционно инертни. Същевременно пикът на C_{60} в много от случаите е с явно доминираща големина (Фиг. 5). За обясняване на тези факти е било предположено, че стабилността на кластера C_{60} се дължи на това, че той има пространствено затворена кълбовидна структура, подобна на американската палата от Експо'67 в Монреал, която е била проектирана от Buckminster Fuller. На негово име е наречена новата молекула. Сега всички видове молекули, имащи затворена пространствена структура, носят общото име фулерени.

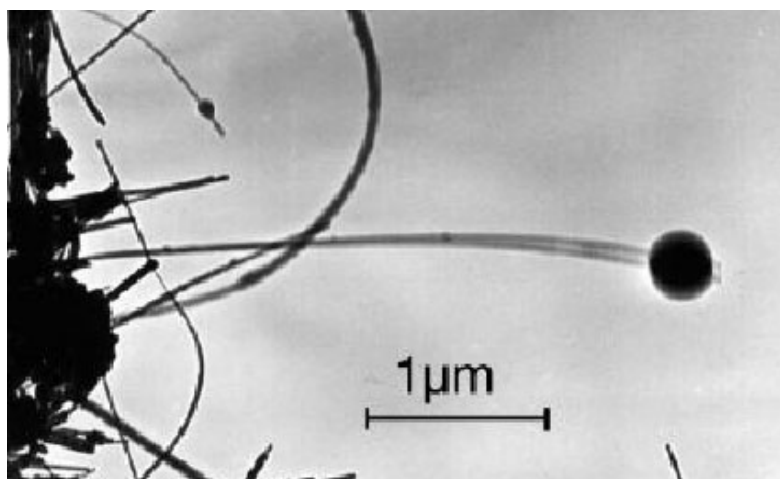
Още първите експерименти показали, че този нов тип въглеродна структура проявява редица изключителни качества (както електрически, така и механически). Те имат полупроводникови свойства, могат да бъдат легирани вътрешно и външно, могат да изграждат кристали, имат голяма механична якост и химическа устойчивост. В зависимост от легирането материалът от C_{60} може да има свойствата на полупроводник, изолатор, проводник или свръхпроводник.

Теоретично не съществува ограничение за броя на атомите, които могат да изградят една фулеренова структура. Единственото правило, което определя дали една структура може да съществува или не, е нейната енергетическа стабилност. Ако върху повърхността на една затворена фулеренова структура продължават да попадат по време на растеж въглеродни атоми, то обикновено възникват многослойни структури, познати като луковични. Те наподобяват руските матрьошки, могат да достигнат много големи размери и да се състоят от стотици слоеве. В тяхната сърцевина понякога се оказват заловени случайно попаднали атоми – както отделни, така и в големи количества. Чужди атоми могат да бъдат затворени и в най-малките еднослойни фулеренови структури. Например в C_{60} могат да бъдат вградени до 3 атома с по-малък атомен радиус. Тук ще споменем само едно от възможните приложения на фулерените от този тип - това в медицината. Понеже C_{60} е химически много устойчива молекула, не е канцерогенна и преминава през различните органи, тя се използва като капсула за безопасно пренасяне в организма на отровни или радиоактивни вещества за терапия или диагностика. Например с $La@C_{60}$ се вкарва La при регистриране с протонен магнитен резонанс,

а с Ho@C60 се внася радиоактивен Ho за γ -диагностика или за β -терапия.

Графитната равнина освен като сферична може да бъде затворена и като цилиндрична повърхност. Това явление е наблюдавано и описано от японският микроскопист Iijima през 1982 г. Подобно на кълбовидните фулеренови структури, цилиндричните структури, наречени още нанотръбички, също са еднослойни (едностенни) или многослойни (многостенни). Обикновено те са затворени от двете си страни и приличат на пашкули.

Оказва се удобно нанотръбичките да се означават с двойка числа (координати). Те се получават, като за целта графитната равнина, която затваря всяка тръбичка, се наложи в специална координатна система, така че единият ѝ край да лежи в началото на координатната система, а другият се завърта докато неговите координати станат цели числа. Най-общо, според посоката на шестатомните пръстени спрямо оста на тръбичката, те се делят на armchair, zigzag и chiral. Най-интересни свойства притежават спираловидните тръбички (chiral), чиито свойства (напр. ширината на забранената зона) много силно зависят от диаметъра им и двойката числа, които ги характеризират. Очевидно е, че броят на възможните диаметри е неограничен, откъдето следва, че и броят на тръбичките с различни електронни свойства също е неограничен.

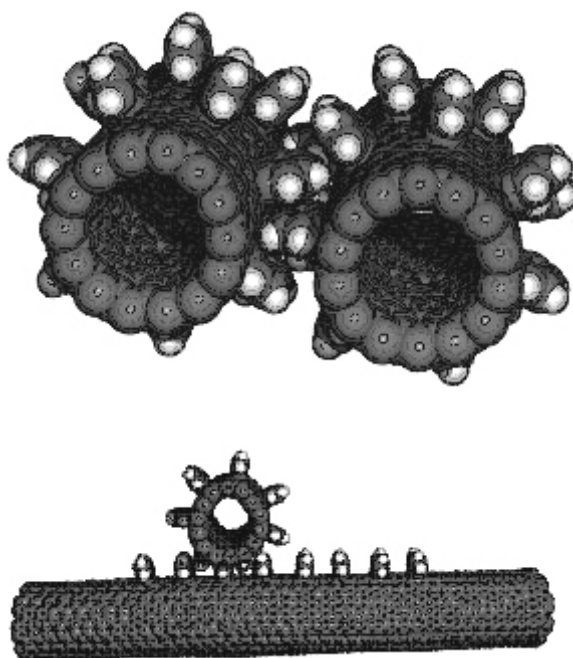
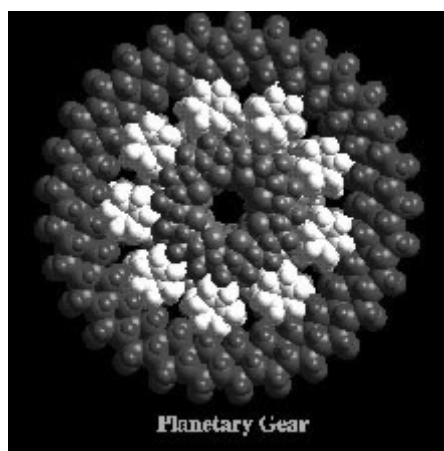


Фиг. 6.

Нанотръбичките са най-здравите нишки, които са познати досега. Те са единствените, които биха издържали, без да се скъсат от собствената си тежест, дори ако можеха да се опънат между Земята и някакъв обект в космоса. Тези нишки вибрират подобно на струна и се огъват под действие на тежест, поставена в края им. Поради това те са най-фината позната досега везна (Фиг. 6).

Както и да бъдат огъвани, нанотръбичките не се чупят, късат или деформират. След премахване на въздействието, те възстановяват изцяло формата си. Затова се използват като остриета в атомни микроскопи, като сонди или много тънки писци.

Всяка деформация на нанотръбичките води до съответно изменение на свойствата им (например до изменение на ширината на забранената им зона), но то трае само докато е налице въздействието. Това е причината много изследователски колективи (например този в IBM) да симулират различни деформации, за да определят как нанотръбичките могат да се използват за датчици на такива въздействия.



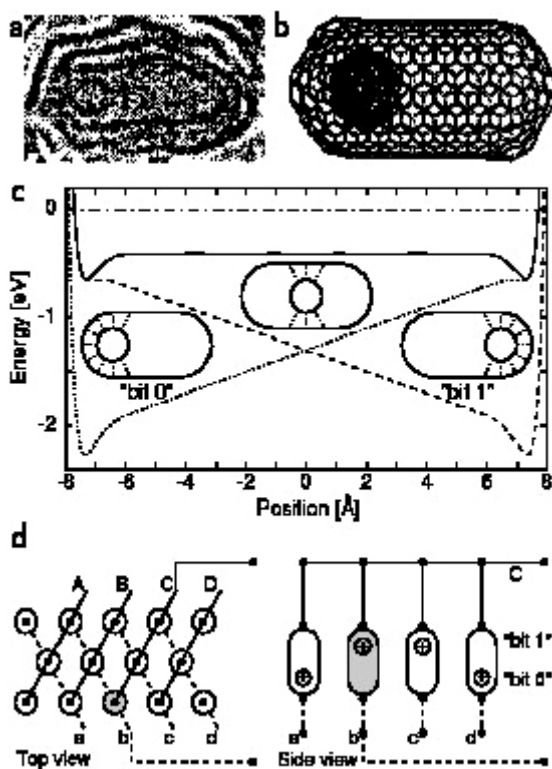
Фиг. 7.

Изменението на свойствата на една нанотръбичка с диаметър 1,5 nm и дължина 50 nm чрез деформиране е позволило на учените от Университета в Делфт, Холандия, да направят най-малкия транзистор. Той може да работи дори само с един електрон и е хиляди пъти по-малък от най-малкия познат досега. Транзистори могат да бъдат

направени и чрез кръстосване на нанотръбички с подходящи електронни свойства или по аналогия на полевите транзистори.

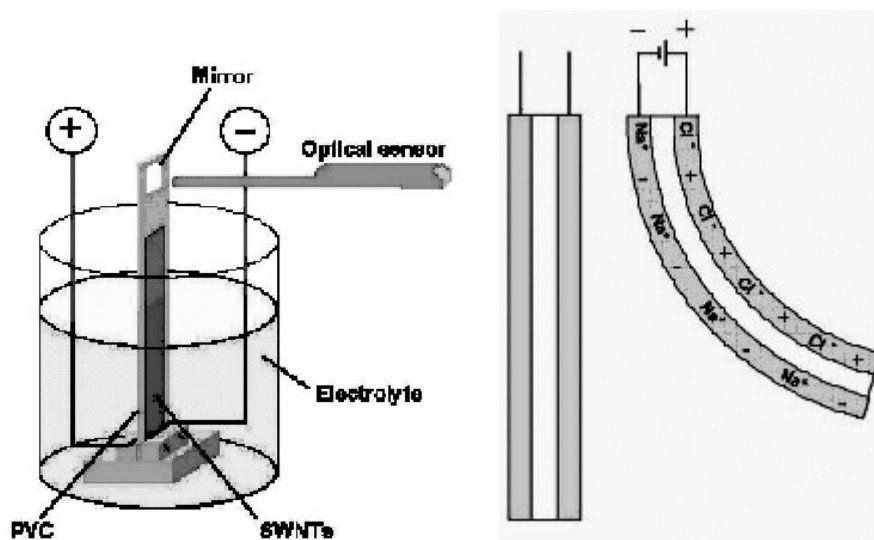
Промяна на реда на подреждане на атомите в нанотръбичката се получава и при промяна на диаметъра на тръбичката, при съединяване на две или повече тръбички, при изкривяване на тръбичката по време на нейното израстване. В зоната, където атомите са нестандартно разположени, се наблюдават необичайни електронни свойства, които могат да се използват и за създаване на електронни елементи – например транзистори и диоди.

Към нанотръбичките могат да бъдат прикачени молекули, така че да се получат образувания, подобни на зъбни колела, червяци, лагери и водещи релси (Фиг. 7). Пресмятанията показват, че те биха могли да работят при много големи натоварвания. При зъбните колела скоростта на въртене би могла да достигне примерно до $5 \cdot 10^{11}$ оборота в секунда.



Фиг. 8.

Развитието на техниките за подреждане на атом по атом върху кристална повърхност и възможността да се контактува с всеки атом поотделно с помощта на нанотръбичка, са предпоставка да се създаде памет с изключително голям капацитет - 10^{15} Bytes/cm². Такава памет, с площ около 2 cm², е равна на паметта на един милион компютри с по 1 GB и на нея може да се запише цялата писмена информация, която човечеството притежава. Създаването на такъв тип памет е залегнало в изследователската програма на NASA. Памети с много голям капацитет и бързодействие могат да бъдат създадени и на базата на вградена C₆₀ молекула, която прескача от едно положение в друго (Фиг. 8), както и на залепяне и отлепяне на нанотръбичките една от друга под действие на приложеното напрежение.



Фиг. 9.

При попадане на електрически заряди върху графитната равнина тя се свива или разтяга в зависимост от знака на зарядите. Същото се отнася и за нанотръбичките, както и за повърхност, покрита с нанотръбички. На този принцип са направени наномеханични уреди (Фиг. 9), служещи за електрически и светлинни прекъсвачи или комутатори.

Голямата разгъната повърхност на нанотръбичките и склонността им да адсорбират и десорбират H₂ ги прави потенциални акумулатори на H₂. В момента такива акумулатори се разработват и

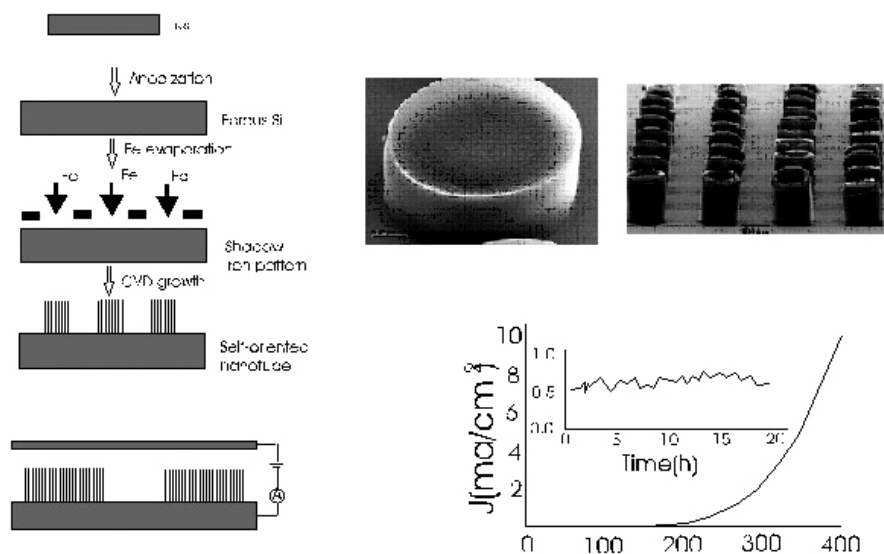
ако се постигне капацитет от 7,5 тегловни %, ще стане възможна замяната на бензина като гориво за двигателите с вътрешно горене, с H_2 . Това би имало огромен екологичен ефект.

За нуждите на наномеханичните системи биха могли да се създадат и нанодвигатели, състоящи се от две нанотръбички, въртящи се една в друга при облъчване с подходяща светлина от лазер.

В IBM е разработена технология за получаване на пръстеновидни нанотръбички. Проводимостта им се изменя при наличие на магнитно поле и те могат да се използват като сензори за поле. Особен тип въглеродна структура представляват и въжетата от паралелно израсли еднослойни нанотръбички, както и въжетата, получени от слепване на нанотръбичките една с друга.

Вътрешността на тръбичката може да бъде запълнена с различни материали. Така обвивката (тръбичката) и пълнежът в нея дават възможност за създаване на наноматериали с нови свойства - комбинация от свойствата на двете съставки. Материалът в някои нанотръбичката е дори кристализирал и неговите атоми са строго подредени.

Нанотръбичките представляват остриета с много малък диаметър. Това позволява от тях да се емитират електрони с голяма плътност на потока при ниски напрежения. Има вече създадени технологии както за подреждане, така и за израстване на нанотръбичките перпендикулярно на дадена повърхност (Фиг. 10). В момента се разработват плоски телевизионни и компютърни екрани на база на студената емисия от нанотръбички.



Фиг. 10.

Огромните потенциални възможности за приложение на нанотръбичките в различни области и включването им в изследователските програми на водещите в технологично отношение световни фирми, могат да се илюстрират с рекламата на NASA. Това е звездолет, на който всички основни детайли са направени на базата на нанотръбички.

