

НАНОТЕХНОЛОГИИ: ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ

Основы нанотехнологий, как считает значительное число экспертов, заложены лауреатом Нобелевской премии Р. Фейнманом в 1959 г. в его знаменитой лекции на заседании американского физического общества [1].

Термин "нанотехнология" или "нанотехнологии" – в дальнейшем НТ – был введен профессором токийского университета Норио Танигучи в 1974 г. в контексте обработки материалов путем добавления или удаления атома или молекулы.

В 1981 г. термин был популяризован сотрудником Сандийской национальной лаборатории Э. Дрекслером, использовавшим понятие НТ для обобщения процессов создания материалов, структур и устройств с зернами, слоями и элементами в субнанометровом диапазоне, а также методов их измерения [2]. Особенное внимание к НТ привлек выход его книги [3], в которой в научно-популярном стиле с элементами научной фантастики была описана грядущая эра НТ.

Наиболее полное определение НТ дано в материалах национальной нанотехнологической инициативы США:

НТ – научно-исследовательские и технологические разработки на атомарном, молекулярном или макромолекулярном уровнях с субнанометровой шкалой по одной или более координатам для обеспечения фундаментального понимания явлений и свойств материалов при таких размерах и для изготовления и использования структур, приборов и систем, которые имеют новые свойства и функции вследствие их малых размеров [4].

Вместе с тем в работе [5] показано, что основы НТ были заложены еще во второй половине XIX века в связи с развитием коллоидной химии. В 1857 г. М. Фарадей впервые получил устойчивые коллоидные растворы (золи) золота, имеющие красный цвет. В 1861 г. Т. Грэму удалось провести коагуляцию зо-

лей и превратить их в гели. Он также ввел деление веществ по степени дисперсности структуры на коллоидные (аморфные) и кристаллоидные (кристаллические).

Кристаллическое или аморфное состояние вещества зависит, прежде всего, от его собственных свойств, а затем от условий, при которых происходит переход в твердое состояние.

В 1869 г. химик И. Борщов высказал гипотезу, что вещество в зависимости от условий может быть получено и в кристаллоидном (склонность к образованию кристаллов), и в коллоидном (аморфном) состоянии. Изменяя соответствующим образом условия перехода вещества в твердое состояние, можно получить в кристаллическом состоянии типично аморфные вещества (каучук, клей, стекло) и, наоборот, в аморфном (стеклообразном) состоянии получить типично кристаллические вещества (металлы и поваренную соль).

Таблица 1. Классификация состояния вещества по степени дисперсности

Состояние вещества	Раздробленность вещества	Поперечник частиц, нм	Степень дисперсности D , см ⁻¹	Число атомов в одной частице, шт.	Средство наблюдения
Макроскопическое	Грубодисперсная	10^7-10^5	10^0-10^2	$>10^{18}$	Невооруженный глаз
Микроскопическое	Тонкодисперсная	10^5-10^2	10^2-10^5	$>10^9$	Оптические микроскопы
Коллоидное	Ультрадисперсная	10^2-10^0	10^5-10^7	10^9-10^2	Оптические ультрамикроскопы, электронные и сканирующие зондовые микроскопы
Молекулярное, атомное и ионное	Молекулярная, атомная и ионная	10^0-10^{-1}	$>10^7$	$<10^2$	Высокоразрешающие ($<0,1$ нм) электронные и сканирующие микроскопы

Поскольку в XIX веке для наблюдения объектов и измерения их размеров существовали только оптические микроскопы, которые не позволяли обнаруживать частицы в коллоидных растворах и зерна в коллоидных веществах, то коллоидными называли вещества с ультравысокой степенью дисперсности, частицы, волокна, зерна и пленки которых нельзя обнаружить в оптические микроскопы, имеющие разрешение 300 нм при использовании белого света и 150 нм при использовании ультрафиолетового излучения.

В 1892 г. Д. Ивановским была открыта первая биологическая коллоидная частица – вирус мозаичной болезни табака, а в 1901 г. У. Рид выделил первый вирус человека – вирус желтой лихорадки. Следует отметить, что вирусы имеют характерные размеры от 40 до 80 нм [6].

В 1903 г. Р. Зигмонди и Р. Зидентопфом был изобретен оптический ультрамикроскоп, имеющий 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.*

Классификация состояния вещества по степени дисперсности приведена в табл.1. Видно, что коллоидное состояние является предельно высокодисперсным или ультрадисперсным состоянием вещества.

Все дисперсные системы являются гетерогенными, так как состоят из сплошной непрерывной фазы – дисперсионной среды и находящихся в ней раздробленных частиц – дисперсной фазы. Обязательное условие их существования – взаимная неразстворимость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Коллоидные системы часто называются ультрамикрорегетерогенными, чтобы подчеркнуть, что граница раздела фаз в них не может быть обнаружена с помощью оптических микроскопов.

Если частицы дисперсной фазы имеют одинаковые размеры, системы называются *монодисперсными*, а если разные, то – *полидисперсными* системами.

Свойства веществ и материалов зависят от их структуры, характеризующейся связанными между собой и влияющими на такие свойства уровнями.

Первый уровень структуры называется кристаллическим и характеризует пространственное расположение атомов, ионов и молекул в кристаллической решетке твердого тела, на которое может накладываться влияние точечных дефектов (вакансий, атомов в междоузлиях, чужеродных атомов). Точечные дефекты подвижны и во многом определяют диффузионные и электрические свойства материалов, особенно полупроводников.

Второй уровень связан с присутствием в твердом теле различных линейных и плоскостных дефектов структуры (дислокаций), число которых в единице объема возрастает при механических нагрузках, приводящих к появлению внутренних напряжений в материале. Подобно точечным дефектам дислокации подвижны, а их плотность и способность к перемещению в твердом теле определяют механические свойства материалов, особенно металлов.

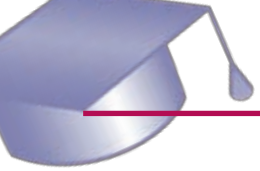
Третий уровень структуры – это объемные дефекты типа пор и капилляров, которые могут создаваться в материалах в процессе их формирования или использования. Они связаны с отсутствием некоторых участков твердого тела.

Все вещества в твердом состоянии можно разделить на *монокристаллические, поликристаллические, аморфные (или нанокристаллические) и молекулярные твердые растворы.*

Если упорядоченное расположение частиц (атомов, молекул или ионов), отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется во всем объеме твердого тела, то образуются *монокристаллы.*

Если упорядоченность структуры сохраняется в макроскопических (>100 мкм) и микроскопических ($>0,1$ мкм) участках твердого тела (см.табл. 1), то образуются *поликристаллические* вещества с так называемыми *кристаллитами* или *зернами* кристаллитов соответствующих размеров и пространственно разориентированными друг относительно друга кристаллическими решетками.

До середины 80-х годов прошлого века считалось, что в аморфных веществах отсутствует упорядоченное расположение частиц. Однако проведенные с помощью высокоразрешающих электронных просвечивающих, сканирующих туннель-



ных и силовых атомных микроскопов исследования, особенно на металлических стеклах, позволили обнаружить у аморфных веществ кристаллиты или зерна с размерами в субнанометровом диапазоне.

Таким образом, *аморфные вещества и материалы* характеризуются *ультрадисперсной (коллоидной) степенью раздробленности зерен кристаллической фазы*, и их можно называть *нанокристаллическими*.

В молекулярных твердых растворах, как и в жидких, обычно называемых истинными растворами или просто *растворами*, распределенное вещество равномерно перемешано с молекулами дисперсионной среды на молекулярном уровне. Поэтому молекулярные твердые и жидкие растворы, не имеющие фаз и поверхностей раздела, являются *системами гомогенными*.

Кристаллическое состояние вещества всегда более устойчиво, чем аморфное (нанокристаллическое), поэтому самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое возможен, а обратный – нет. Примером может служить расстекловывание – самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах.

Дисперсные системы, в том числе коллоидные, классифицируются по степени дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия между ними, отсутствию или образованию структур.

Многообразие коллоидных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний; иметь неорганическую, органическую и биологическую природу. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды возможны следующие 9 типов дисперсных систем [7]:

$J_1 - G_2$,	$J_1 - J_2$,	$J_1 - T_2$,
$T_1 - G_2$,	$T_1 - J_2$,	$T_1 - T_2$,
$G_1 - J_2$,	$G_1 - T_2$,	$T_1(\Phi_1) - T_1(\Phi_2)$,

где G , J и T – газообразное, жидкое и твердое состояние, а цифры 1 и 2 относятся соответственно к дисперсной фазе и дисперсионной среде. Для последнего типа дисперсной системы Φ_1 и Φ_2 обозначают разные фазы (полиморфные модификации) твердого состояния одного вещества.

В газообразной дисперсионной среде могут быть диспергированы только жидкости и твердые тела, так как все газы при не очень высоких давлениях неограниченно растворяются друг в друге.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называются аэрозолями. *Туманы* представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой ($J_1 - G_2$), а *дымы* – аэрозоли с твердой дисперсной фазой ($T_1 - G_2$). Простейшим примером аэрозоля является табачный дым, средний размер твердых частиц которого – 250 нм, тогда как размеры частиц сажи или вулканического пепла могут быть меньше 100 нм, и их аэрозоли относятся к ультрадисперсным (коллоидным) системам.

В жидкой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости и твердые тела. *Пены* – это дисперсия газа в жидкости ($G_1 - J_2$). *Эмульсии* – дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, не растворяющей ее жидкости ($J_1 - J_2$). Наибольшее значение для химии и биологии имеют коллоидные системы, в которых дисперсионной средой является жидкая фаза, а дисперсной фазой – твердое вещество ($T_1 - J_2$), называемые *коллоидными растворами* или *золями*, часто *лиозолями*. Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называются *гидрозолями*, а если органическая жидкость, то – *органозолями*. Коллоидные растворы очень важны, так как с ними связаны многие процессы, протекающие в живых организмах.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости и твердые тела. Системы ($G_1 - T_2$) называются *твердыми пенами* или *капиллярно дисперсными системами*, в которых газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных твердой дисперсионной средой. К твердым пенам относятся пенопласты, пенобетон, пемза, шлак, металлы с включением газов, различные пористые материалы (активированный уголь, силикагель, древесина), а также мембраны и диафрагмы, фотонно-кристаллические волокна, кожа, бумага, ткани.

К системе ($J_1 - T_2$) относится широкий класс *кристаллогидратов* – кристаллов, содержащих молекулы *кристаллизационной* воды. Типичными кристаллогидратами являются многие природные минералы, например гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа ($T_1 - T_2$), к которым относятся важнейшие строительные материалы, металлокерамические композиции, некоторые сплавы, эмали, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни, многие горные породы, в которых при застывании магмы выделялись кристаллы.

Цветные стекла образуются в результате диспергирования в силикатном стекле наночастиц металлов или их оксидов. Эмали – это силикатные стекла с включениями пигментов SnO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , придающих эмалям непрозрачность и окраску.

Таким образом, под коллоидами понимается не отдельный класс веществ, а особое состояние любого вещества, характеризующееся, прежде всего, определенными размерами частиц. Под *наноструктурированием твердого тела* следует понимать *перевод вещества или материала в коллоидное (ультрадисперсное) состояние*, т.е. создание в структуре *физических или химических фаз субнанометровых размеров*, которые можно рассматривать как своеобразные *наночастицы*, отделенные от остальной структуры *поверхностями раздела*.

Такими наночастицами, кроме механически диспергированных нанопорошков, являются:

- нанокристаллические зерна;

- наноразмерные полиморфные фазы;
- наноразмерные структурные дефекты (наноблоки);
- поверхностные наноструктуры (ямки, выступы, канавки, стенки);
- объемные наноструктуры (поры и капилляры);
- наноразмерные химические фазы из чужеродных атомов или молекул, сформированные на его поверхности или в объеме и имеющие волокнисто- или корпускулярнообразную форму;
- наноразмерные структуры, образующиеся в результате физического или химического осаждения из газовой или жидкой фазы (фуллерены, углеродные нанотрубки);
- пленки веществ наноразмерной толщины, сформированные в периодической последовательности;
- макромолекулы, полимолекулярные ансамбли, молекулярные пленки, молекулярные комплексы типа "хозяин – гость" (наличие распределения по размерам является признаком, отличающим наночастицы от макромолекул); наноразмерные и наноструктурированные биологические структуры (вирусы, протеины, гены, белки, хромосомы, молекулы ДНК и РНК).

Коллоидное состояние вещества – это качественно особая форма его существования с комплексом присущих ей физико-химических свойств. По этой причине область естествознания, изучающая объективные физические и химические закономерности *гетерогенного ультрадисперсного состояния вещества, высокомолекулярных соединений (полимеров, комплексных соединений и молекулярных ансамблей) и межфазовых поверхностей*, сформировалась в начале XX века в самостоятельную дисциплину – *коллоидную химию*.

Быстрое развитие *коллоидной химии* обусловлено большим значением изучаемых этой наукой явлений и процессов в различных областях человеческой практики. Такие, казалось бы, совершенно различные направления, как *жизненные про-*

цессы в организмах, образование многих минералов, структура и урожайность почв тесно связаны с *коллоидным состоянием вещества*. *Коллоидная химия* является также *научной основой промышленных производств многих материалов*.

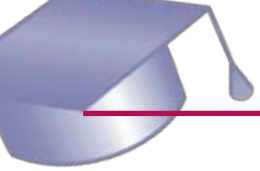
По мере развития технических средств формирования и манипулирования нанообъектами, а также методик их исследования в *коллоидной химии* стали выделяться более специализированные дисциплины, такие как *химия полимеров и физическая химия поверхности* (конец 1950-х годов), *супрамолекулярная химия* (конец 1970-х годов).

Исследование и изучение наноразмерных и наноструктурированных биологических структур (протеинов, генов, хромосом, белков, аминокислот, ДНК, РНК), являющихся предметом *биологии ультрадисперсных систем*, привело к созданию в 30–50-х годах *вирусологии*, в 60-х годах *молекулярной биологии* и в последней четверти XX века *генетики и иммунохимии*.

Если размеры материала хотя бы в одном измерении меньше критических длин, характеризующих многие физические явления, у такого материала появляются новые уникальные физические и химические свойства *квантовомеханической природы*, которые изучает и использует для создания новых устройств *физика низкоразмерных структур*, являющаяся наиболее динамично развивающейся областью современной *физики твердого тела*.

Результатом исследований низкоразмерных систем (квантовые ямы, провода и точки) стало открытие принципиально новых явлений – целочисленный и дробный квантовый эффект Холла в двумерном электронном газе, вигнеровская кристаллизация квазидвумерных электронов и дырок, обнаружение новых композитных квазичастиц и электронных возбуждений с дробными зарядами.

Область коллоидной химии, изучающая процессы деформирования, разрушения и образования материалов и дис-



персных структур, выделилась в *физико-химическую механику твердых тел и ультрадисперсных структур*. Она сформировалась в середине XX века благодаря работам академика П. Ребиндера и его школы как новая отрасль знания, пограничная коллоидной химии, молекулярной физике твердого тела, механике материалов и технологии их производства.

Основной задачей *физико-химической механики* является создание *конструкционных материалов с заданными свойствами и оптимальной для целей их применения структурой*.

Еще одной отраслью, которая изучает и создает элементы, структуры и приборы в субнанометровом диапазоне, является *микроэлектроника*, в которой можно выделить *нанoeлектронику* (разработка и производство интегральных схем с субнанометровыми размерами элементов – интегральных наносхем (ИНС), *молекулярную электронику, функциональную электронику наноструктурированных материалов и наноэлектромеханические системы (НЭМС)*.

Суммируя изложенное, а также исходя из анализа, приведенного в работе [5], можно сформулировать определение НТ: *Нанотехнология – это контролируемое получение веществ и материалов в коллоидном (ультрадисперсном, наноструктурированном с размерами структурных элементов в диапазоне 1,0–100 нм) состоянии, исследование и измерение их свойств и характеристик и использование их в различных отраслях науки, техники и промышленности*.

Основные области применения нанотехнологий показаны на рис.1, а основные вехи в ее развитии за последние 150 лет приведены в табл.2.

Все термины, связанные с созданием и изучением коллоидного (наноструктурированного) уровня структуры материи под брендом "нанотехнология", автоматически получили при-

ставку "нано", хотя до середины 1980-х годов они назывались соответственно: *механика, фотоника, кристаллография, химия, биология и электроника ультрадисперсных или коллоидных систем*; а предметы их исследования носили названия: *ультрадисперсные порошки и композиты, аэро-, гидро- и органозоли, обратимые и необратимые гели, ультрадисперсная керамика и т.д.*

Возникновение интереса к коллоидному состоянию вещества под брендом "нанотехнология" в последние 20 лет обусловлено, во-первых, его уникальными свойствами, а во-вторых, развитием и созданием технологического и контрольно-измерительного оборудования для получения и исследования субнаноразмерного уровня структуры материи: его физики, химии и биологии.

Вместо открытия новых материалов и явлений в результате счастливого случая или хаотических исследований *контролируемый перевод вещества в наноструктурированное (коллоидное) состояние, называемый концепцией нанотехнологии*, позволяет делать это систематически. Вместо того чтобы находить наночастицы и наноструктуры с хорошими свойствами с помощью интуиции, знание законов образования и стабилизации ультрадисперсных систем открывает возможность их искусственного конструирования по определенной системе.

Особенно интересным оказалось приобретение некоторыми хорошо известными веществами совершенно новых свойств при наноразмерах [8].

Наноструктурированные (коллоидные) системы, в соответствии с их промежуточным положением между миром атомов и молекул и миром микроскопических и макроскопических тел, могут быть получены двумя основными путями:

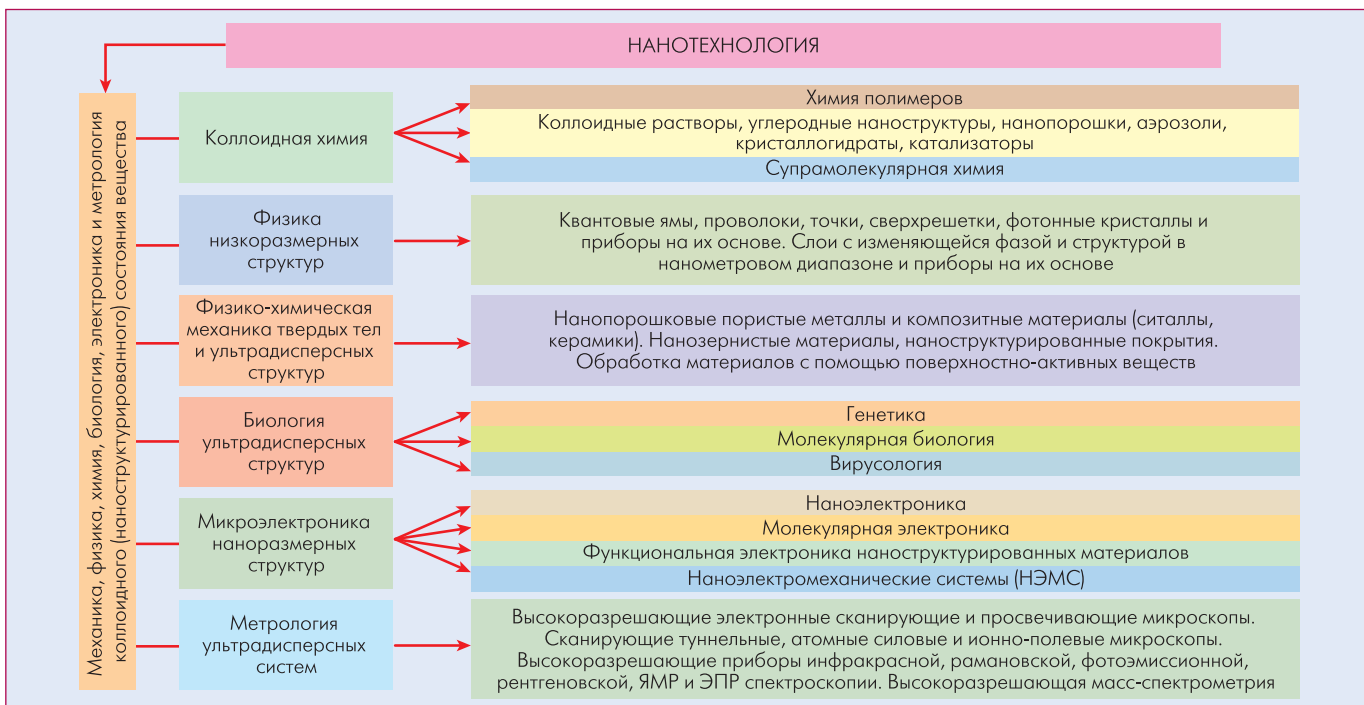


Рис.1 Основные области применения нанотехнологии

диспергированием, т.е. измельчением (дроблением) крупных систем, и конденсацией, т.е. образованием наносистем из атомов, молекул, кластеров и наноструктур.

Методы получения наноструктурированных систем по первому пути называются диспергационными, а по второму – конденсационными. Существуют смешанные методы получения наноструктурированных систем, которые называются соответственно диспергационно-конденсационными и конденсационно-диспергационными [5].

В традиционной наноэлектронике при изготовлении интегральных наносхем (ИНС) по классической КМОП-технологии контролируемое наноструктурирование функциональных слоев (ФС) на кремниевых пластинах обеспечивается проекционным (фотошаблоны и наностампы) масочным (резистивные маски) литографическим паттернированием.

При этом используется стратегический подход диспергирования или подход "сверху вниз" (*top-down*), т.е. осуществляется локальное удаление ненужных областей ФС путем их травления. Точность воспроизведения размеров элементов структур в горизонтальной плоскости обеспечивается с помощью резистивных масок, сформированных в процессах литографии.

В связи с этим, подчеркивая используемый стратегический подход диспергирования или "сверху вниз", традиционную промышленную наноэлектронику удобнее называть *D-наноэлектроникой* (*D-nanoelectronics*).

Конденсационные методы (нелитографические методы синтеза), использующие для получения наноструктурированных систем подход "снизу вверх" (*bottom-up*), можно разделить на две группы: традиционные и новые, созданные в рамках последних достижений нанотехнологий. Традиционные конденсационные методы подробно рассмотрены в работе [5].

К новым нелитографическим конденсационным методам относятся:

1. Получение специфических углеродных наноструктур, типа фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) методами ХОГФ в результате стимулированных катализаторами (Ni, Fe) термических химических реакций газовых реагентов на подложках. Например, $\text{CH}_4(\text{газ}) + \text{H}_2(\text{газ}) = \text{C}(\text{фуллерен или УНТ}) + 3\text{H}_2$ [8].

2. Осаждение атомов или молекул на подложку с последующим самоупорядочением в перспективных для различных применений наноструктуры в областях подложки, предварительно подвергнутых (в процессе или после осаждения) радиационному воздействию, например формирование квантовых точек при обработке сплошных никелевых пленок водородной плазмой [9].

3. Самоформирование регулярного поверхностного рельефа в виде периодических массивов наноточек и нанопроводов различной формы при ионном распылении поверхности подложки [10].

4. Формирование требуемых наноструктур и приборов из осажденных на подложку атомов, молекул, кластеров и наноструктур, например УНТ, с помощью механических, электрических, магнитных или химических воздействий игл сканирующих или атомно-силовых микроскопов [11].

5. Формирование требуемых наносистем и приборов из осажденных на подложку атомов, молекул, кластеров и наноструктур с помощью облучения заданных областей подложки сфокусированными лазерными пучками, в фокусе которых группируются осаждаемые наночастицы (принцип лазерного пинцета).

С помощью новых нелитографических конденсационных методов создаются одиночные образцы перспективных наноприборов и наносистем, например полевые транзисторы на основе УНТ. Однако такие методы пока больше относятся к технике физического эксперимента, чем к технологии [12].

Поэтому электронику на базе приборов, созданных нелитографическими конденсационными методами, обычно называют новой лабораторной наноэлектроникой, но точнее и удобнее называть ее *K-наноэлектроникой*, подчеркивая используемый стратегический подход конденсации или "снизу-вверх".

Появление новых нелитографических конденсационных методов нанопаттернирования, основанных на физико-химических процессах самоформирования, обусловлено их высокой разрешающей способностью, простотой реализации и дешевизной по сравнению с литографическими методами. Более того, существуют перспективные наноструктуры, например УНТ, которые не могут быть созданы литографическими методами, а являются прерогативой нелитографических конденсационных методов самоформирования.

Однако все новые нелитографические конденсационные методы имеют существенный недостаток, связанный с недостаточной контролируемостью и воспроизводимостью процессов самоформирования по размерам, степени упорядоченности или месту расположения наноструктур на пластине (подложке) [13,14]. Необходимо провести большой комплекс научно-исследовательских работ для реализации возможности интеграции новых нелитографических методов в современную технологию наноэлектроники.

Факт, что кремниевые заводы уже производят массово микросхемы с размерами элементов 65 нм, готовят производство для ИМС с уровнем 45 нм и лабораторно масштабируют их к уровню 32 нм, свидетельствует о допустимости использования технологического подхода "сверху вниз" в методах изготовления наноприборов. Таким образом, нанотехнология будет сталкиваться с очень острой конкуренцией со стороны традиционной технологии изготовления ИМС в соответствии с законом Мура, по крайней мере, в течение ближайшего десятилетия (рис.2) [15].

Обсуждая проблематику нанотехнологий, следует отметить, что важнейшую роль при разработке и коммерциализации НТ

Таблица 2. Основные вехи развития нанотехнологий

Годы	Событие	Автор, страна
1857	Получены устойчивые коллоидные растворы (золи) высокодисперсного золота с размером частиц 40 нм красного цвета.	М. Фарадей, Великобритания
1861	Получение гелей и введение понятий коллоиды и кристаллоиды. Открытие явлений диализа и осмоса.	Т. Грэм, Великобритания
1869	В XX веке предложена подтвержденная гипотеза, что любое вещество в зависимости от условий может быть получено в кристалловидном (кристаллическом) или в коллоидном (аморфном) состоянии.	И. Борцов, Россия
1871–1875	Открытие явления светорассеяния на коллоидных частицах.	Дж. Рэлей, Великобритания
1882–1890	Открытие явления коагуляции зелей электролитами.	Г. Шульце и В. Гарди, Германия
1892	Открытие первого вируса – вируса мозаичной болезни табака.	Д. Ивановский, Россия
1901	Открытие первого вируса человека – вируса желтой лихорадки.	У. Рид, США
1903	Изобретение ультрамикроскопа, позволившего измерять размеры частиц до 5 нм. В 1925 г. Р. Зигмонди получил Нобелевскую премию по химии за установление гетерогенной природы коллоидных растворов.	Р. Зигмонди и Р. Зидентофф, Австрия
1904	Установление фундаментального принципа универсальности коллоидного состояния.	П. Веймарн, Россия
1904	Создание первой в России лаборатории коллоидной химии.	А. Думанский, Россия
1906	Теоретическое обоснование закона броуновского движения и диффузии коллоидных частиц.	А. Эйнштейн, Швейцария и М. Смолюховский, Польша
1913	Изобретение рентгеновского спектрометра и создание рентгеноструктурного анализа на основе дифракции рентгеновских лучей.	У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг, Великобритания
1913	Открытие закона седиментационно-диффузионного равновесия дисперсий в поле силы тяжести. Подтверждение теории Эйнштейна – Смолюховского.	Ж. Перрен, Франция
1913	Открытие образования молекулярных ассоциатов – мицелл при взаимодействии поверхностно-активных веществ (ПАВ) с молекулами воды.	Дж. Мак-Бэн, США
1914–1922	Разработка и создание рентгеновской спектроскопии.	К. Сигбан, Швеция
1916	Разработка метода исследования дифракции рентгеновских лучей в кристаллических порошках и жидкостях.	П. Дебай, Голландия
1916	Теория быстрой коагуляции зелей под действием электролитов.	М. Смолюховский, Польша
1916	Экспериментальный метод изучения мономолекулярных пленок на различных поверхностях раздела фаз.	И. Ленгмюр, США
1919	Создание метода ультрацентрифугирования. Открытие закона седиментационно-диффузионного равновесия дисперсий в центрифуге.	Т. Сведберг, Швеция
1922	Теория строения полимеров, состоящих из больших молекул, введение термина "макромолекула".	Г. Штаудингер, Германия
1923–1924	Открытие явления барофореза в коллоидных растворах и вынужденного синерезиса в студнях.	Н. Песков, СССР
1928	Открытие эффекта адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел под воздействием водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) – эффекта Ребиндера.	П. Ребиндер, СССР
1931	Изобретение электронного микроскопа. Начало эры электронно-микроскопических исследований.	Э. Руска и М. Кнолл, Германия
1931–1935	Создание методов электрофоретического и адсорбционно-хроматографического анализа для исследования биологических объектов.	А. Тиселиус, Швеция
1932	Изобретение фазоконтрастного микроскопа, позволяющего исследовать живые клетки без применения убивающих их красителей. Начало эры биологических и медицинских микроскопических исследований.	Ф. Цернике, Голландия
1935	Начало издания в СССР "Коллоидного журнала".	А. Думанский, Россия
1938	Определение строения молекул циклодекстринов – циклических олигосахаридов, позже отнесенных к клатратным комплексам включения.	К. Фройденберг, Германия
1939	Выпуск первого коммерческого электронного микроскопа с разрешением 15 нм	Фирма Siemens, Германия
1941–1948	Теория электрической стабилизации и коагуляции дисперсных систем. Теория ДЛОФ	Б. Дерягин и Л. Ландау, СССР Д. Овербек и Э. Фервей, Голландия
1941–1949	Теория растворов полимеров.	П. Флори, США
1946–1956	Определение структуры пенициллина и витамина В12 с помощью рентгеноструктурного анализа.	Д. Кроуфут-Ходжкин, Великобритания.
1948	Введение понятия и термина "клатраты". Клатраты – соединения, образованные путем включения молекул, называемых гостями, в полости каркаса, состоящего из молекул другого сорта, называемых хозяевами, или в полость одной большой молекулы-хозяина.	Г. Пауэлл, Великобритания
1951–1957	Открытие механизмов биологического синтеза (in vitro) рибонуклеиновой (РНК) и дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).	С. Очоа и А. Корнберг, США
1953	Модель строения молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК).	Ф. Крик, Дж. Уотсон и М. Уилкинс, Великобритания
1957	Проведение рентгеноструктурного анализа гемоглобина и миоглобина.	М. Перуц, Австрия и Дж. Кендрю, Великобритания
1959	Лекция Р. Фейнмана, в которой он отметил, что принципы физики не запрещают манипулирование отдельными атомами.	Заседание американского физического общества, США
1966	Изобретение пьезодвигателя, обеспечивающего точность позиционирования 0,001 нм.	Р. Янг, США
1966	Открытие эффекта слюнной памяти.	К. Андерсон и З. Сабиский, США
1961–1967	Открытие структуры генетического кода.	Р. Холли, Х. Корана и М. Ниренберг, США
1963–1968	Открытие, синтез и изучение молекул-контейнеров краун-эфиров и криптандов.	Ч. Педерсен, США и Ж-М. Лен, Франция
1968	Теоретическое обоснование возможности использования нанотехнологий в решении задач обработки поверхностей и достижения атомной точности при создании электронных приборов.	А. Чо, Дж. Артур, США
1969	Разработка направленного синтеза ротаксанов – переключающихся молекулярных ансамблей, изменяющих пространственную структуру в зависимости от действия внешних факторов (рН среды, электрохимический потенциал и т.д.).	Г. Шилл и Х. Цолленкопф, Германия
1970	Наблюдение отдельных атомов при помощи сканирующего электронного микроскопа.	США
1971	Выдвижение и обоснование идеи прибора, послужившего прообразом зондового микроскопа.	Р. Янг, США
1971–1973	Получение первых одноатомных эпитаксиальных полупроводниковых пленок – "квантовых ям". Начало практической физики и технологии низкоразмерных структур.	Белл, ИБМ, США

1974	Введение термина "нанотехнология".	Н. Танигучи, Япония
1978	Введение термина "супрамолекулярная химия" и ее основных понятий.	Ж-М. Лен, Франция
1980	Открытие целочисленного квантового эффекта Холла.	К. Клитцинг, Германия
1982	Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) (scanning tunneling microscope – STM).	Г. Биннинг и Г. Рорер, фирма IBM, Австрия
1982–1983	Открытие дробного квантового эффекта Холла и его теоретическое обоснование.	Р. Лафлин, Х. Штермер и Д. Цуи, США
1983	Синтез сферандов и кавитандов (молекул-контейнеров) с заранее предорганизованной структурой полости в виде чаши. Сферанды и кавитанды образуют более устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, чем краун-эфир и криптанды.	Д. Крам, США
1985	Получение первых фуллеренов C ₆₀ .	Р. Керл и Р. Смэлл, США, Г. Крото, Великобритания
1986	Изобретение сканирующего атомного силового зондового микроскопа (АСМ), позволяющего визуализировать атомы любых материалов, а также манипулировать ими.	Г. Биннинг, IBM, Австрия
1986	Выход книги Э. Дрекслера "Машины создания. Грядет эра Нанотехнологии", в которой выдвинута концепция универсальных молекулярных роботов, работающих по заданной программе и собирающих что угодно из подручных молекул.	Э. Дрекслер, США
1986	Открытие эффекта и создание устройства манипулирования микро- и нанообъектами, в том числе биологическими, в жидких средах, с помощью сфокусированного лазерного луча (лазерный пинцет).	А. Эшкин, Bell Laboratories, США
1986	Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) с T _c ~100 К на примере керамики Ba-Sr-Cu-O.	Й. Беднорц, Германия и К. Мюллер, Швейцария
1987	Введение понятий "самоорганизация" и "самосборка".	Ж-М. Лен, Франция
1987–1988	Создана первая российская нанотехнологическая установка, осуществлявшая направленный уход частиц с острого зонда микроскопа под влиянием нагрева.	П. Лускинович, СССР
1988	Открытие эффекта гигантской магниторезистивности, основанного на том, что электроны с различным направлением спина под влиянием внешнего магнитного поля движутся по-разному.	А. Ферт, Франция и П. Грюнберг, Германия
1989	Показана потенциальная возможность создания молекулярных автоматов. С помощью сканирующего туннельного микроскопа производства фирмы IBM, на поверхности кристалла никеля с помощью переноса 35-ти атомов ксенона выложено название фирмы.	Д. Эйглер и Э. Швейцер, США
1989	Создана компания НТ-МДТ – основной производитель сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) и нанолaborаторных и нанотехнологических комплексов в России.	СССР, Зеленоград
1991	Получение первого трехмерного периодического фотонного кристалла.	Э. Яблонович, США
1991	Получение первых углеродных нанотрубок (УНТ) (carbon nanotubes – CNT's).	С. Ииджима, Япония
1991	Изобретен робот-наноманипулятор размером с человека, состыкованный с атомным микроскопом и управляемый через интерфейс виртуальной реальности.	У. Робинет и С. Уильямс, США
1991	В США заработала первая нанотехнологическая программа Национального научного фонда. Аналогичной деятельностью озаботилось и правительство Японии.	США, Япония
1993	Установлена международная премия имени Р. Феймана за лучшие теоретические и экспериментальные работы в области нанотехнологии.	США
1996	Сформирована государственная долгосрочная программа "Национальная нанотехнологическая инициатива" (National Nanotechnology Initiative).	США
1997	Начато серийное производство первых дисков с GMR-головкой с плотностью записи 2.69 Гбит/кв. дюйм.	IBM, США
1997	Создана первая фирма – Зуех, занимающаяся развитием нанотехнологий и производством продукции на их основе.	США
1997	Начало серьезной поддержки нанотехнологических исследований на государственном уровне в странах ЕС	Страны Европейского Союза (ЕС)
1998	Создан первый полевой транзистор на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Измерена электрическая проводимость УНТ. Разработана технология создания УНТ длиной 300 нм.	С. Деккер, Голландия
1999	В своих передовых изделиях микроэлектроника преодолела рубеж 100 нм для размеров элементов в горизонтальной плоскости	США, Япония.
1999	Разработаны единые принципы манипуляции как одной молекулой, так и их цепочкой.	М. Рид и Дж. Тур, США
2000	Разработана технология нанотомографии – создания трехмерной картины внутреннего строения вещества с разрешением 100 нм.	Р. Магерле, Германия
2001	Созданы первые образцы функциональных логических микросхем и инверторов с помощью полевых транзисторов на углеродных нанотрубках.	Фирма IBM, США
2002	Созданы основы бионаномеханизма путем соединения углеродной нанотрубки с молекулой ДНК.	С. Деккер, Голландия
2003	Изготовлены самые маленькие в мире твердотельные эмиттеры света на базе углеродных нанотрубок и плоский дисплей с использованием УНТ в качестве электродов.	Фирма Моторола, США
2003	Расшифрован геном человека, содержащий 3 млрд. пар нуклеотидов в одном наборе из 23 хромосом, за период 1988–2003 гг.	Международная группа ученых.
2004	Получены первые образцы графена – мономолекулярных пленок двумерных кристаллов с гексагональной решеткой графита.	Манчестерский университет, Великобритания и ИГПМ РАН, Россия
2005	Созданы сверхпроводящие наноприборы с использованием молекул дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) в качестве мостиков, которые демонстрируют новый вид квантового взаимодействия.	Иллинойский университет, США
2001–2005	Расшифрован механизм копирования клетками генетической информации.	Р. Корнберг, США
2006	Разработан пятиступенчатый, 10-транзисторный кольцевой генератор, сформированный как микросхема на одной углеродной нанотрубке.	Фирма IBM, США
2007	Разработаны газовые датчики на основе графена с чувствительностью на уровне одной адсорбированной молекулы анализируемого газа.	Великобритания, Россия и Голландия
2007	Разработка сканирующего и трансмиссионного электронного микроскопа TEAM с разрешением 0,05 нм.	США, Германия и Голландия
2007	Создана Государственная корпорация "Российская корпорация нанотехнологий" и принята Федеральная целевая программа "Развитие инфраструктуры наноминдустрии в РФ на 2008–2010 годы".	Россия
2007	Изобретен быстродействующий сканирующий туннельный микроскоп (ВЧ СТМ), позволяющий регистрировать процессы, протекающие на уровне наномира в реальном масштабе времени.	Корнельский и Бостонский университеты, США
2007	Разработана технология печати с помощью наночастиц диаметром 60 нм (разрешение 10 ⁵ точек на дюйм), позволяющая оперативно создавать наноразмерные топологические рисунки [12].	Фирма ИБМ, США, Цюрихский политехнический институт, Швейцария
2007	Разработана технология сканирующей термохимической нанолитографии (thermochemical nanolithography) с разрешением 12 нм и скоростью нанесения дорожек более 1 мм/с.	Технологический институт шт. Джорджия, США

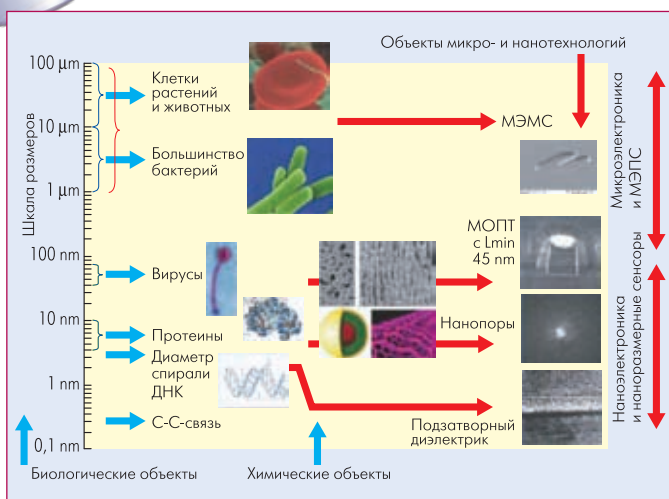


Рис.2 Возможности современной промышленной кремниевой технологии производства микросхем и лабораторных нанотехнологий позволяют создавать детекторы с размерами, соответствующими мельчайшим биологическим объектам

и нанопродукции играет метрология. Точные, достоверные и прослеживаемые измерения являются основой обеспечения успешного и безопасного развития НТ, а также подтверждения соответствия продукции nanoиндустрии. В НТ, как нигде более, актуален тезис: "Если нельзя измерить, то невозможно воспроизводимо производить". Все развитые страны осознают необходимость опережающего развития метрологии в этой бурно развивающейся области знаний, поскольку именно уровень точности и достоверности измерений способен либо стимулировать развитие соответствующих отраслей экономики, либо служить сдерживающим фактором.

Особая роль моделирования в области НТ определяется тремя основными факторами [16]:

1. Сравнительно небольшие размеры нанобъектов позволяют использовать атомистическое моделирование для описания образования, структуры и свойств объекта, при котором часто отпадает необходимость применения различных методов описания на разных пространственных и временных масштабах.

2. Атомистическое моделирование, как правило, основано на первых принципах, что делает этот подход предсказательным и, в известном смысле, независимым от эксперимента источником фундаментальных знаний о структуре, свойствах и функциональных характеристиках нанобъектов.

3. Размеры нанобъектов являются промежуточными между размерами молекулярных и микроскопических протяженных систем, что крайне затрудняет исследование нанобъектов традиционными методами, например методами электронной, туннельной или силовой микроскопии, результаты которых сами нуждаются в надежной теоретической интерпретации с использованием атомистических методов.

Использование методов моделирования в сочетании с экспериментом позволяет оперативно разработать адекватные физические модели, и, в конечном счете, резко сократить затраты на

практическое создание нанобъектов с требуемыми структурой, свойствами и функциональными характеристиками.

В заключение следует отметить что анализ, проведенный международной ассоциацией SEMI, показал:

- НТ уже применяется промышленно для создания сверхчувствительных нанодатчиков детектирования токсичных химических, биологических, ядерных и взрывчатых веществ, а также композитных материалов, катализаторов, сорбентов, антибактериальных покрытий и косметических препаратов.
- Использование НТ только начинается в биологии, а также в области создания новых электронных материалов и приборов.
- Наиболее ранние промышленные применения НТ в микроэлектронике следует ожидать при создании катодных узлов, дисплеев, особенно на УНТ, и энергонезависимой памяти на магнитных, полимерных и молекулярных наноструктурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Feinman R.** There's plenty of room at the bottom. An invitation to enter a new field of physics. – Miniaturization / edited by H. D. Hilbert, Reinhold, N.Y., USA, 1961. (русский перевод А. В. Хачояна смотри: Р. Ф. Фейнман. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. – Российский химический журнал. Перспективы нанотехнологии, том XLVI, № 5, 2002, с. 4–6).
2. **Singer P.** Nanotechnology. – Semiconductor International, January 2007, p. 36–40.
3. **Drexler K.E.** Engines of creation. The Coming Era of Nanotechnology. – Anchor Books Double-day, N.Y., USA, 1986. – 299 p.
4. **Singer P.** Nanotechnology: embrace the future. – Semiconductor International, March 2002, p. 17.
5. **Врублевский Э., Киреев В., Недзвецкий В., Сосновцев В.** Нанотехнология – путь в будущее или бренд для финансирования. – Нано- и микросистемная техника, 2007, № 12, с. 6–20.
6. Нанотехнологии в электронике. / Под ред. Ю.А. Чаплыгина – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
7. **Некрасов Б.В.** Курс общей химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 976 с.
8. **Пул Ч., Оуэнс Ф.** Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
9. **Chang S.-C., Lin T.-C., Lee J.-H.** Converting nickel film to nano particles using hydrogen plasma treatment. – Solid State Technology, November 2007, p. 27–31.
10. **Smirnov V.K., Kibalov D.S., Orlov O.M. et al.** Technology for nanoporous doping of a MOSFET channel using a self-forming wave-ordered structure. Nanotechnology, 2003, vol. 14, p. 709–715.
11. **Неволин В.** Зондовые нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2005. – 152 с.
12. **Kraus T., Malaquin L., Schmid H. et al.** Nanoprinting – printing with single-particle resolution – Nature Nanotechnology, 2007, vol. 2, No 9, p. 570–576.
13. **Носов Ю., Сметанов А.** На пути в наноэлектронику: Исторические параллели и сопоставления. – ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес, 2007, № 5, с. 11–16.
14. **Бобков С.Г., Киреев В.Ю.** Проблемы перехода микроэлектроники в субнанометровую область размеров. Ч. 1. Общие положения и возможности литографических и нелитографических методов формирования топологии. – Нано- и микросистемная техника, 2007, № 5, с. 11–21.
15. **DeJury R.** Biological sensors take advantage of silicon processes. – Semiconductor International, July 2007, p. 19–24.
16. **Алфимов М.В.** Нанотехнологии. Роль компьютерного моделирования. – Российские нанотехнологии, 2007, т. 2, № 7–8, с. 1–5.