

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

А. А. Елисеев
А. В. Лукашин

под редакцией академика
Ю. Д. Третьякова



УДК 501
ББК 20
Е 51

Елисеев А. А., Лукашин А. В. **Функциональные наноматериалы** / Под ред. Ю. Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 456 с. — ISBN 978-5-9221-1120-1.

В настоящей книге рассматриваются важнейшие особенности функциональных наноматериалов, включая их структуру, физические свойства, методы синтеза и исследования, описываются примеры использования наноматериалов для создания наноэлектромеханических систем, разнообразных устройств нано- и молекулярной электроники, а также магнитных носителей информации.

Книга является одним из немногих учебных пособий, предназначенных для фундаментальной междисциплинарной подготовки в области нанотехнологии и наноматериалов, включая студентов, аспирантов и научных сотрудников классических, технических и технологических университетов, вовлеченных в решение наиболее актуальных нанотехнологических проблем.

Рекомендовано УМО по классическому университетскому образованию в качестве пособия для студентов старших курсов, обучающихся по специальности 020101 (011000) — Химия.

ISBN 978-5-9221-1120-1

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, 2010

© Оформление обложки компания Микромаш, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	10
Глава 1. Нанокластеры.....	26
1.1. Классическая теория зародышеобразования	28
1.2. Методы синтеза кластеров.....	31
1.3. Структура и свойства кластеров	33
1.3.1. Магические числа.....	35
1.3.2. Теоретическая модель кластера	37
Глава 2. Наноструктуры	44
2.1. Классификация наноструктур	44
2.2. Нульмерные наноструктуры.....	45
2.3. Одномерные наноструктуры	45
2.3.1. Материалы одномерных наноструктур	47
2.3.2. Формирование одномерных наноструктур	47
2.4. Тубулярные наноструктуры.....	50
2.4.1. Углеродные нанотрубки	50
2.4.1.1. История открытия углеродных нанотрубок	50
2.4.1.2. Структура углеродных нанотрубок.....	52
2.4.1.3. Многостенные нанотрубки.....	56
2.4.1.4. Механизмы роста нанотрубок	57
2.4.1.5. Синтез углеродных нанотрубок	61
2.4.1.6. Разделение ОСНТ.....	66
2.4.1.7. Физические свойства углеродных нанотрубок.....	66
2.4.1.8. Интеркалированные нанотрубки	70
2.4.2. Неорганические тубулярные структуры.....	72
2.4.2.1. Подходы к синтезу неорганических нанотрубок.....	73
2.4.2.2. Синтез неорганических нанотрубок.....	74
2.5. Двумерные наноструктуры.....	75
2.5.1. Осаждение пленок из газовой фазы.....	76
2.5.1.1. Кинетика и термодинамика процессов роста пленок	77
2.5.1.2. Механизмы роста пленок.....	79
2.5.2. Физические методы осаждения пленок	81
2.5.2.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).....	81

2.5.2.2. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО)	83
2.5.2.3. Распылительное осаждение.....	84
2.5.3. Методы химического осаждения пленок	85
2.5.3.1. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).....	85
2.5.3.2. Послойное осаждение пленок.....	89
2.5.3.3. Химическое осаждение из растворов.....	89
2.5.3.4. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ).....	91
2.6. Трехмерные наноструктуры	93
Глава 3. Свойства веществ в нанокристаллическом состоянии	96
3.1. Оптические и электронные свойства наносистем	96
3.1.1. Оптические свойства наночастиц металлов. Плазмонный резонанс	97
3.1.2. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц.	
Квантоворазмерный эффект	103
3.1.3. Зонная структура	109
3.1.4. Поверхность нанокристаллов: дефекты координации и барьерное ограничение	111
3.1.4.1. Сокращение длины связей в приповерхностном слое.....	111
3.1.4.2. Поверхностный потенциальный барьер.....	113
3.1.5. Сокращение поверхностных связей, энергия связывания и отношение поверхности к объему	113
3.1.6. Зависимость зонной структуры от размера наночастиц.....	114
3.2. Фотонные кристаллы	117
3.2.1. Размерность фотонных кристаллов	119
3.2.1.1. Фотонные запрещенные зоны	119
3.2.2. Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай	121
3.2.3. Методы формирования фотонных кристаллов	122
3.2.4. Опалы как шаблон для создания фотонных кристаллов	124
3.2.4.1. Природные опалы	125
3.2.5. Синтетические опалы	126
3.2.6. Кристаллическая структура синтетических опалов.....	126
3.2.7. Фотонные кристаллы на основе синтетических опалов.....	128
3.2.8. Материалы на основе фотонных кристаллов. Области применения	131
3.3. Магнитные свойства наносистем.....	133
3.3.1. Доменная структура ферромагнитных материалов.....	135
3.3.2. Суперпарамагнетизм	138
3.3.3. Энергия магнитной анизотропии	141
3.3.3.1. Магнитокристаллическая анизотропия	141
3.3.4. Анизотропия формы.....	143
3.3.5. Анизотропия механического напряжения.....	147
3.3.6. Обменная анизотропия	148
3.3.7. Перемагничивание однодоменных частиц.....	149
3.3.8. Когерентное вращение магнитных моментов.....	151
3.3.9. “Свертка” магнитных моментов с образованием вихревого поля	153
3.3.10. Магнитоэлектронные взаимодействия нанонитей	155
3.3.11. Магнитные наноматериалы	155
3.4. Механические свойства наносистем.....	157

3.4.1. Закон Холла–Петча	158
3.4.2. Структура межзеренных границ	160
3.4.3. Дефекты в наноструктурированных материалах	160
3.4.4. Влияние границ раздела на механические свойства нанокристаллических наноматериалов	164
3.4.5. Упругие свойства. Высокотемпературная ползучесть	164
3.4.6. Моделирование зерен и межзеренных границ при нагружении ...	166
3.4.7. Наноккомпозиты. Армирование. Адгезионная прочность	167
3.4.8. Механические свойства углеродных нанотрубок	168
Глава 4. Методы получения наноматериалов	172
4.1. Классификация методов синтеза наноматериалов	173
4.1.1. Физические методы синтеза	176
4.1.1.1. Газофазный синтез	176
4.1.1.2. Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв	178
4.1.2. Химические методы синтеза	179
4.1.2.1. Золь-гель метод	179
4.1.2.2. Гидротермальный и сольвотермальный синтез	181
4.1.2.3. Коллоидные нанореакторы	183
4.2. Методы разделения наночастиц по размеру	203
4.3. Процессы самосборки в наносистемах	206
4.3.1. Сверхкластеры	218
4.3.2. Движущие силы организации наносистем	219
4.3.3. Консервативная самоорганизация	222
4.3.4. Диссипативная самоорганизация	224
4.3.4.1. Принцип Кюри	228
4.3.4.2. Соотношения взаимности Онсагера	228
4.3.4.3. Теорема Глансдорфа–Пригожина	229
4.4. Синтез наночастиц в аморфных матрицах	239
4.5. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах	240
4.5.1. Наночастицы в нульмерных нанореакторах	240
4.5.1.1. Цеолиты	240
4.5.2. Наночастицы в одномерных нанореакторах	245
4.5.2.1. Мезопористые молекулярные сита	245
4.5.2.2. Пористый оксид алюминия	258
4.5.3. Наночастицы в двумерных нанореакторах	268
4.5.3.1. Слоистые двойные гидроксиды	268
4.6. Нанолитография	274
4.6.1. Классификация методов литографии	276
4.6.2. Оптическая литография	276
4.6.2.1. Схема контроля освещенности, проекционная литография	277
4.6.2.2. Маски микро- и нанолитографии	278
4.6.2.3. Внеосевая литография	280
4.6.2.4. Оптические схемы. Материалы оптических систем	280
4.6.2.5. Материалы резистов	282
4.6.3. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ)	283
4.6.3.1. SCALPEL	284

4.6.4. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)	285
4.6.5. Безмасочная литография (direct writing).....	286
4.6.5.1. Воздействие сфокусированным пучком заряженных частиц, FIB-литография.....	286
4.6.5.2. Механическое воздействие зондом СЗМ	288
4.6.5.3. Наноокисление	288
4.6.6. Технологии нанопечати.....	289
4.6.6.1. Метод горячего тиснения (hot embossing technique)	290
4.6.6.2. Использование полимеризации резиста	290
Глава 5. Методы исследования веществ в нанокристаллическом состоянии.....	296
5.1. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)	296
5.1.1. Сканирующая туннельная микроскопия	298
5.1.2. Атомно-силовая микроскопия	301
5.2. Автоионная микроскопия (АИМ)	307
5.3. Методы электронной микроскопии	308
5.3.1. Формирование изображения	311
5.3.2. Возможности электронной микроскопии.....	314
5.4. Спектроскопические методы	318
5.4.1. Радиоспектроскопия	318
5.4.1.1. Микроволновая спектроскопия	318
5.4.1.2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	319
5.4.1.3. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).....	321
5.4.2. ИК и КР-спектроскопия	324
5.4.3. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия	329
5.4.3.1. Рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS, XANES)	330
5.4.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	331
5.4.3.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	333
5.4.4. Мессбауэровская спектроскопия	333
5.5. Дифракционные методы исследования	334
5.5.1. Основы теории дифракции	334
5.5.2. Дифракция на кристаллических решетках	337
5.5.3. Дифракция в аморфных веществах	338
5.5.4. Размерные эффекты в дифракционных картинах наноструктур.....	339
5.5.5. Характеризация функциональных свойств наносистем дифракционными методами	343
Глава 6. Применение функциональных наноматериалов	353
6.1. Наномеханизмы и наностройства. Микро- и наноэлектромеханические системы.....	355
6.1.1. Микро- и нанотрибология	358
6.1.2. Наномеханика и износ наномеханизмов	361
6.1.3. Преобразование энергии.....	363
6.1.4. Электростатические актюаторы	364
6.1.5. Магнитные актюаторы	366
6.1.6. Пьезоэлектрические актюаторы.....	367
6.1.7. Тепловые актюаторы	370
6.1.8. Гидравлические актюаторы	371

6.1.9. Сенсорные НЭМС	372
6.1.10. Технологии производства МЭМС и НЭМС	374
6.1.11. Материалы для МЭМС и НЭМС	375
6.1.12. Молекулярные актуаторы	375
6.1.12.1. Молекулярные моторы	376
6.1.12.2. Миозин, кинезин и дненин	379
6.1.12.3. Искусственно создаваемые молекулярные актуаторы	381
6.1.12.4. Интеграция биологических молекулярных агрегатов в устройства	381
6.1.12.5. Ротаксаны и катенаны	381
6.1.12.6. Нанолифт	385
6.1.12.7. Устройства на основе алкенов	386
6.2. Нанoeлектроника	387
6.2.1. Современные транзисторы	389
6.2.1.1. Проявление квантовых эффектов	390
6.2.1.2. Проблема плотности энергии и теплоотвода	390
6.2.1.3. Дефекты и ошибки	390
6.2.1.4. Транзисторы на основе углеродных нанотрубок	391
6.2.2. Квантовые компьютеры	393
6.2.2.1. Принципы квантового компьютера (КК)	394
6.2.2.2. Алгоритмы квантового компьютера	394
6.2.2.3. Материалы для квантового компьютера	395
6.2.2.4. Перспективы развития квантовых компьютеров	397
6.3. Молекулярная электроника	398
6.3.1. Исследование электрических свойств структур Hg SAM/SAM Hg	398
6.3.2. Определение напряжения пробоя самособирающихся монослоев из ароматических и алифатических сульфонов	399
6.3.3. Использование слабой связи для измерения электрических свойств молекул	399
6.3.4. Использование шаблона из Si ₃ N ₄ для измерения электрических свойств отдельных молекул	400
6.3.5. Измерение электронных характеристик молекул	401
6.3.6. Элементы молекулярной электроники	403
6.4. Магнитные носители информации	411
6.5. Материалы для бионанотехнологии	421
6.5.1. Конструкционные наноматериалы для медицины	422
6.5.2. Нанофармакология и нанолечения	426
6.5.3. Синтез, биоконъюгация и биосовместимость наночастиц	428
6.5.4. Магнитные наноматериалы в медицине	429
6.5.5. Магнито-жидкостная гипертермия	432
6.5.6. Нанокapsулы	435
6.5.7. Нанолечения и наномедицина	437
6.5.8. Наносистемы для диагностики заболеваний	437
6.5.9. Наноинструменты для микробиологии и медицины	441
6.5.10. Токсичность веществ в нанодисперсном состоянии	445

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основной целью научных разработок последнего десятилетия являются так называемые функциональные и полифункциональные материалы, открывающие новые возможности для развития информационных технологий, энергетики, медицины, химической и металлургической промышленности, аэрокосмических и транспортных систем. Но и это далеко не все, если принять во внимание, что безусловно научным и государственным приоритетом нашей страны в последнее время стало развитие нанотехнологий. Ключевым элементом последних являются наноматериалы – материалы, функциональные свойства которых определяются наноструктурой, то есть ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм.

При разработке, создании и практическом применении наноматериалов необходим междисциплинарный подход, который исключительно сложно реализовать, так как в каждом конкретном случае он требует огромных усилий от разработчиков: студентов, аспирантов и молодых исследователей, которые должны обладать одновременно фундаментальными знаниями в области химии, физики, механики, а нередко и биологии.

Настоящее учебное пособие создано на основе одноименного курса лекций, читаемого авторами в Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова, и предполагает знакомство слушателей с основами математики, физики, химии и механики в объеме по меньшей мере первых двух курсов естественных факультетов классических, технических и технологических университетов. Пособие предназначено для ознакомления читателей с основами методов формирования, физическими свойствами и практическим применением функциональных наноматериалов и рассчитано на самостоятельную работу с оригиналами публикаций по рассматриваемым тематикам.

Пособие состоит из шести глав, которым предшествует введение.

В первой главе рассмотрены свойства и синтез нанокластеров как самых простейших представителей наномира. Основное внимание уделено модели зародышеобразования, описывающей формирование и рост нанокластеров,

методам их синтеза и сепарации, уникальным физико-химическим свойствам кластеров, связанным с избыточной поверхностной энергией.

Вторая глава книги посвящена классификации наноструктур как основных структурных элементов любых наноматериалов. Рассмотрены одно-, дву- и трехмерные наноструктуры. Особое внимание уделено низкоразмерным системам, включая квантовые точки, нанотрубки (в том числе одностенные и многостенные углеродные нанотрубки), тонкие пленки и гетероструктуры.

В третьей главе обсуждаются физические (электронные, оптические, магнитные и механические) свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. Здесь же рассмотрены основные отличия наноматериалов от объемных материалов, а также зависимость их свойств от размера и размерности наноструктур.

Направленный синтез наноматериалов с заданными свойствами требует использования специальных физико-химических подходов, которые достаточно подробно изложены в четвертой главе. Рассмотрены принципы формирования наноструктур «сверху-вниз» (диспергирование объемных материалов) и «снизу-вверх» (прямой синтез наноструктур из атомов и молекул). Большое внимание уделено синтезу сложных наноструктур, процессам самоорганизации и самосборки, получению нанокомпозитов и высокоорганизованных наноструктур, подробно описаны приемы синтеза в нанореакторах.

В пятой главе книги обсуждаются основные методы исследования наноструктур, включая электронную, атомно-силовую и туннельную микроскопию, дифракционные, спектроскопические и магнитные методы исследования функциональных свойств.

Наконец, последняя – шестая глава посвящена использованию наноматериалов в реальных устройствах (наноэлектромеханические системы, нано- и молекулярная электроника), основанных на уникальных свойствах вещества в нанокристаллическом состоянии. Описаны подходы к конструированию наноэлектромеханических систем, устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, примеры использования наноматериалов в наноэлектронике, бионанотехнологии, наномедицине, нанотрибологии и катализе.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Вячеславу А.С. за неоценимую помощь в сборе материалов, а также к.х.н. Напольскому К.С., к.х.н. Чернышевой М.В., Журавлевой Н.Г. и Колесник И.В. за помощь в подготовке материалов книги. Кроме того, авторы выражают благодарность коллективу кафедры неорганической химии химического факультета и сотрудникам факультета наук о материалах МГУ им.М.В.Ломоносова за предоставленные материалы их научных разработок. Авторы признательны редактору книги Артоболовской Е.С. за внимательное отношение и огромную работу по подготовке рукописи к изданию.

ВВЕДЕНИЕ

Приставка «нано», означающая одну миллиардную часть, а вместе с ней термины «нанометр», «наночастицы», «наноструктуры», «наноматериалы» и «нанотехнологии» появились в научной литературе сравнительно недавно. Тем не менее, многие из давно используемых человечеством материалов имеют свойства, определяемые их структурной организацией на наноуровне. Одним из самых древних примеров таких материалов являются цветные стекла, окрашенные наночастицами металлов, технология получения которых была известна еще в Древнем Египте. Эта технология дожила до наших дней и была использована, в частности, для окраски кремлевских звезд «кассиновым пурпуром», представляющим собой наночастицы золота, «растворенные» в стекле (назван по имени гамбургского стеклоvara Андреаса Кассия, XVII век). Однако первая теоретическая работа, в которой был предложен механизм возникновения окраски в таких стеклах, появилась лишь в начале XX века. Раннюю форму «нанотехнологий» практиковали и ремесленники Умбрии в XV-XVI веках. В цветной глазури на образцах керамики из умбрийского города Дерута использовались отражающие свойства микроскопических металлических частиц для придания им необычного блеска. Строго регулируемая техника обжига позволяла получать предметы с блестящей поверхностью. Во многих широко известных процессах (например, фотография и катализ) традиционно используются случайно обнаруженные наноструктуры и нанокompозиты, хотя в некоторых случаях их роль остается неясной до сих пор.

Так что же такое «наноструктуры» и «наноматериалы»? В чем причина огромного интереса к ним и значительного финансирования исследований по этой теме во всем мире?

Термин «наночастица» или «наноразмерная частица» прочно вошел в научные круги около 20 лет назад, однако критерий «наноразмерности» до сих пор является предметом многих научных дискуссий. Согласно международной конвенции IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) предельный размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя эта величина является чисто условной и необходима только для формальной классификации. В последнее время определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них необычных свойств, отличных от свойств объемной фазы, то есть сопоставляют размер наночастиц с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов или фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, с размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы). В этом случае говорят о так называемых квантоворазмерных эффектах, появление которых зависит как от природы вещества, так и от характера свойства.

Различают два типа наночастиц: кластеры (или нанокристаллы) и собственно наночастицы. К первому типу относят частицы упорядоченного строения (часто центросимметричные) размером 1–5 нм, содержащие до 10^4 атомов, а ко второму – собственно наночастицы размером 5–100 нм, состоящие из 10^3 – 10^8 атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее количество атомов и иметь один или даже два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

Различия в линейных размерах наноструктур делают целесообразным подразделять их на нуль-, одно-, двух- и трехмерные (соответственно 0D, 1D-, 2D- и 3D-наноструктуры). К нульмерным наноструктурам относят свободные и стабилизированные нанокластеры, фуллерены, эндофуллерены, квантовые точки. Класс одномерных наноструктур представлен гораздо большим разнообразием нанообъектов. Он включает наностержни, нанонити, нанотрубки, наноленты и вискеры. Среди двумерных наноструктур выделяют тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, гетероструктуры, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, нанопластины, адсорбционные и самособирающиеся монослои, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. К классу трехмерных наноструктур следует относить как сами наночастицы и наночастицы в оболочке, так и нанокompозиты и трехмерные самоорганизованные



массивы нанообъектов. При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, то есть представлять собой массивы квантовых точек, нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации этих типов наноструктур. На наноуровне оказалось возможным и существование структур промежуточной размерности. – так называемых «фракталов» и «дендримеров», обладающих самоподобием и рассматривавшихся ранее лишь в качестве математических моделей.

Систематическое изучение частиц малых размеров началось с развитием коллоидной химии. Именно коллоидные системы (золи, коллоидные растворы, прямые и обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, мини- и микроэмульсии) можно назвать прямыми предшественниками наносистем. Обычно формирование коллоидных систем происходит в результате нековалентных (лиофильных/лиофобных, ван-дер-ваальсовых, электростатических) взаимодействий органических молекул между собой, причем характеристический размер элементов коллоидных систем лежит в интервале от 1 до 1000 нм. Например, согласно определению, золи содержат частицы размером 1-100 нм, равномерно распределенные в какой-либо среде (воде, масле, воздухе или другом газе). Наиболее часто встречаются коллоидные системы, формируемые посредством лиофильных/лиофобных (или гидрофильных/гидрофобных) взаимодействий. В этом случае молекулы, формирующие нанообъект, должны являться амфифильными, то есть иметь неполярный “хвост”, растворимый в неполярных растворителях, т.е. гидрофобный, и полярную “голову”, обладающую гидрофильными свойствами. В воде гидрофобные части таких молекул стремятся объединиться, формируя неполярный “островок” (часто сферической формы) в полярном растворителе. Самыми яркими амфифильными свойствами обладают молекулы и ионы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Примером ПАВ может служить додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ – один из наиболее распространенных компонентов моющих средств.

Именно по этому принципу построены природные «нанореакторы» и «наноконтейнеры»: нековалентно связанные мицеллярные системы ограничивают реакционную зону, а встраиваемые в стенки мембраны транспортные белки служат для регулировки потока веществ. Так происходит биоминерализация, транспорт и хранение биологически активных компонентов в живых организмах. Однако биологические нанореакторы и процессы, происходящие в них, оказываются слишком сложны для непосредственной репликации в технологии. Тем не менее принцип синтеза наноструктур в пространственно-ограниченных системах является очевидным и, на сегодняшний день, наиболее распространенным подходом к получению наноразмерных систем.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц с заранее заданной формой и размером; было описано множество синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и свои недостатки. Сегодня все методы получения наноматериалов разделяют на две большие группы по типу формирования наноструктур: методы «снизу-вверх» (в англоязычной литературе «bottom-up») характеризуются ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов или молекул; а методы «сверху-вниз» («top-down») основаны на “дроблении” макрочастиц до наноразмеров.

В последнее десятилетие наноматериалам уделяется особое внимание со стороны исследователей практически всех специальностей, причем с каждым годом число публикаций по этой тематике растет в геометрической прогрессии. Такой интерес связан в первую очередь с тем, что исследования в этой области привели к открытию многих уникальных свойств вещества в нанокристаллическом состоянии. Это позволило не только создать совершенно новые поколения материалов и устройств, но и изменить многие представления ученых об окружающем нас мире. При переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один-два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства – с увеличением удельной поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться сама структура, электронные характеристики – то есть весь спектр физико-химических свойств. Причем эти изменения и эффекты проявляются тем сильнее, чем меньше размер частиц и чем он ближе к атомарным.

Наибольший интерес наносистемы представляют в связи с проявлением в них эффектов размерного квантования. С одной стороны, при уменьшении размера частиц происходит лишь увеличение удельной поверхности, а свойства объемной фазы не изменяются. По мере приближения размера частиц к



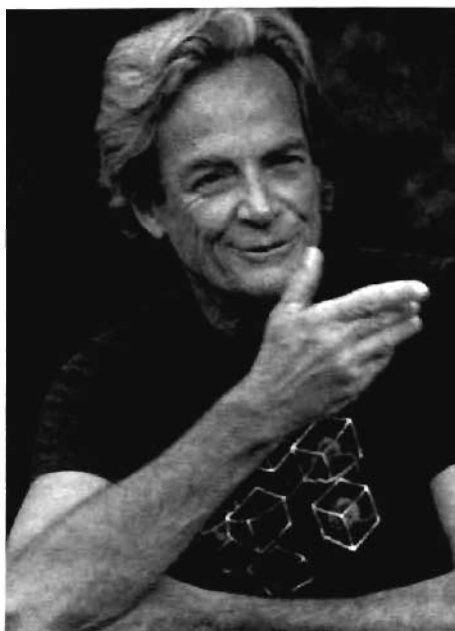
единицам нанометров происходит резкий рост доли поверхностных атомов в наночастице, что в свою очередь приводит к увеличению предельной адсорбции, каталитической активности и возрастанию вклада поверхностных процессов в поведение наносистем. Однако значительное изменение многих функциональных (магнитных, оптических, электрических и т.д.) свойств наноматериалов по сравнению с объемной фазой не может быть объяснено лишь увеличением удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов. К таким эффектам относят образование квантовых точек, когда размеры частиц полупроводника соизмеримы с де-бройлевской длиной волны электрона; изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов; окраска металлических частиц ввиду плазмонного резонанса; переход ферромагнитных частиц в суперпарамагнитное состояние; увеличение прочности нанок композиционных материалов с уменьшением размера частиц по закону Холла–Петча; возможность контролировать трение между наноструктурированными поверхностями за счет варьирования адгезионных сил и распределения поверхностных атомных потенциалов (нанотрибология). Иногда размерный эффект проявляется и в каталитической активности или реакционной способности наносистем: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение удельной активности. Размерные эффекты наиболее ярко выражены для нанокластеров, т.е. частиц с размерами менее 5 нм. Кроме того, зависимость свойств нанокластеров от размера зачастую оказывается немонотонной, что связано с проявлением так называемых «магических чисел» (см. раздел 1.3.1).

Уникальные свойства веществ в нанокристаллическом состоянии легли в основу развития нанотехнологий. Прежде всего было бы целесообразно определить с содержанием самого понятия «нанотехнологии», впервые появившегося в литературе в 1974 г. с легкой руки Н. Танигучи (Япония).

В самом общем смысле нанотехнологии включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, то есть элементами структуры с характеристическим размером от 1 до 100 нм. Основным стимулом развития нанотехнологий является возможность интегрирования различных типов наноструктур и создание функциональных наноустройств на их основе, что в свою очередь обусловлено всеобщим стремлением к миниатюризации (так, например, миниатюризация необходима при освоении космического пространства или при развитии информационных технологий).

Отправной точкой нанотехнологий можно считать найденное Г.А. Гамовым еще в тридцатых годах 20-го века решение уравнения Шредингера, описывающее возможность преодоления частицей энергетического барьера даже в случае, когда энергия частицы меньше высоты барьера. Новое явление, названное «туннелированием», позволило объяснить многие экспериментально наблюдавшиеся процессы. Развитие электроники подошло к использованию процессов туннелирования лишь 30 лет спустя, когда появились туннельные диоды, разработанные японским ученым Л. Есаки, удостоенным за это открытие Нобелевской премии. В настоящее время процессы туннелирования легли в основу технологий, позволяющих оперировать со сверхмалыми размерами порядка единиц нанометров.

Основные положения нового направления научно-технической революции были намечены в ставшей хрестоматийной лекции тогда еще будущего Нобелевского лауреата Ричарда Фейнмана «Там внизу много места» («There's Plenty of Room at the Bottom»), прочитанной им в Калифорнийском технологическом институте (Caltech) на рождественском вечере 29 декабря 1959 г. Тогда его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволявшей оперировать отдельными атомами или молекулами. Такая возможность появилась лишь в 1981 г., когда на основе пьезоэлектрических двигателей, способных создавать уникально малые перемещения (менее 1 Å), был разработан сканирующий туннельный микроскоп – прибор, чувствительный к изменениям туннельного тока между поверхностью материала и сверхтонкой иглой (Г. Биннинг, Г. Рорер).



Ричард Фейнман, лауреат Нобелевской премии 1965 года в области физики



Пятью годами позже был создан атомно-силовой микроскоп (Цюрихское отделение IBM, 1986 г.), основанный на изменении резонансной частоты колебания кантилевера (англ. консоль) в поле, создаваемом электронными оболочками поверхностных атомов. Сегодня эти приборы, получившие название систем сканирующей зондовой микроскопии, вместе с системами нанопозиционирования и наноманипуляторами составляют инструментальную основу нанотехнологий.

Справедливости ради следует сказать, что инициатором процессов, породивших нанобум, стал не Р. Фейнман, известный хорошо лишь среди ученых, а Э. Дрекслер, автор скандально знаменитой книги «Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи» [1], опубликованной в 1986 г. и широко разрекламированной Б. Джемом в статье «Будущее не нуждается в нас» [2]. В книге Э. Дрекслера были показаны блестящие перспективы развития наноиндустрии и, вместе с тем, выдвинута идея так называемой «серой слизи» (gray goo), смертельно напугавшая общество.

В понимании Э. Дрекслера будущее молекулярной технологии и нанотехнологии заключается в создании функциональных структур и устройств с помощью программируемых нанороботов, способных «строить» из атомов различные объекты. Подобные машины были названы «ассемблерами» или сборщиками. Конструирование таких машин предполагалось осуществлять путем формирования химических связей в результате механического сближения электронных оболочек атомов. Наноманипулятор, описанный Дрекслером, состоял из 4×10^6 атомов, а робот, снабженный молекулярным компьютером, вспомогательными механизмами и т.д., содержал всего $\sim 1 \times 10^7$ атомов. Очевидно, что из-за малых размеров возможности отдельного робота весьма ограничены, что, по мнению Дрекслера, приводит к необходимости создания наномашин, способных к самовоспроизводству – то есть размножению или репликации. В основе идей о самореплицирующихся

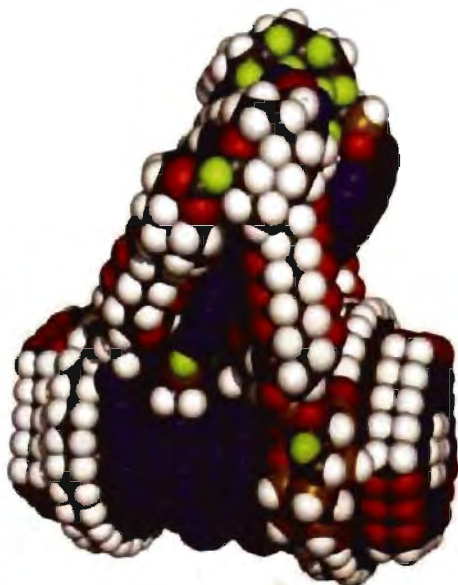
структурах лежит теория фон Неймана (1940 г.), согласно которой репликация является основой природных механизмов развития, а сам процесс репликации используется как в клеточной машинерии, так и при воспроизводстве живых организмов.

Э. Дрекслер предположил, что выход из-под контроля процесса репликации из-за возникновения ошибки в программе отдельного робота-репликатора может привести к техногенной катастрофе, так как нанороботы могут начать перерабатывать всю доступную им материю в самих себя (то есть неограниченно реплицироваться). При этом за два года нанороботы способны переработать всю биосферу Земли в «серую слизь», как была названа масса нанороботов в его книге. В 90-е годы XX века идеи Дрекслера вызвали волну неприятия общества к нанотехнологиям, что необоснованно затормозило процесс их развития.

И хотя позже (2004 г.) Э. Дрекслер отказался от идеи ассемблеров, способных воспроизводить самих себя, именно он и его довольно многочисленные последователи оказались ответственными за то, что в мире сейчас существуют два принципиально различных подхода к нанотехнологиям. Один, связанный с деятельностью промышленных корпораций, университетских и национальных лабораторий, базируется на достижениях химии, физики, материаловедения и ведет к революционному технологическому прорыву. Другой основан на представлениях научной фантастики о возможностях революционизировать человеческие способности благодаря



Эрик Дрекслер, автор книги «Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи»



Контроллер малых перемещений или "рука наноробота Э. Дрекслера". Институт молекулярной сборки. США. © IMM. www.imm.org



развитию нанотехнологий, как на благо, так и во вред всем нам. Естественно, что последний подход оказывает значительно большее влияние на большинство людей, не имеющих специального научного или технического образования. И все же следует признать, что именно амбициозные идеи Э. Дрекслера о перспективности молекулярной индустрии, основанной на процессах механической сборки наноструктур с уникальными свойствами, растрогаанные его многочисленными последователями, привлекли внимание как бизнеса, так и влиятельных конгрессменов и советников президента США к нанотехнологиям и привели в конечном счете к появлению в 2000 г. Национальной нанотехнологической инициативы (ННИ).

Интересно, что в процессе подготовки ННИ создатели нанотехнологической программы под давлением представителей бизнеса, опасавшихся, что негативный имидж Э. Дрекслера в глазах общества отрицательно скажется на программе в целом, открестились как от самого Дрекслера, так и от его устрашавшей всех идеологии серой слизи. Следует добавить, что видные представители научного сообщества также отрицательно отнеслись к творчеству Дрекслера, расценив его как псевдонауку, научную фантастику и нереальную утопию.

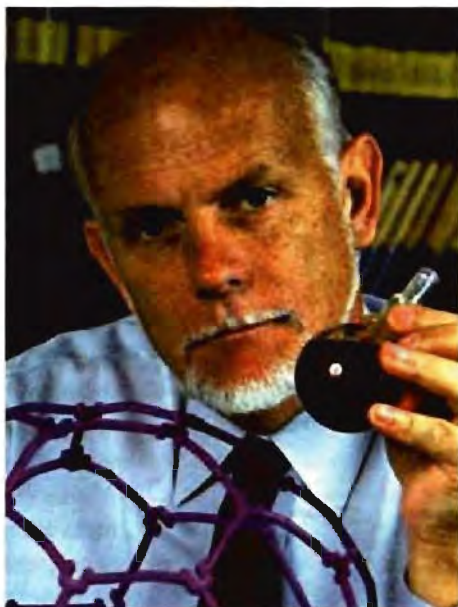
Самыми активными и последовательными оппонентами Э. Дрекслера стали профессор Гарвардского университета Д. Уайдсайде и Нобелевский лауреат Р. Смолли. Первый из них обратил внимание на то, что способные к саморазмножению бактерии имеют размер от одного до трех микрон, но не нанометров. Это позволяет им иметь достаточно сложную молекулярную структуру, обеспечивающую возможность осуществления процессов обмена веществом и энергией с окружающей средой и запрограммированную способность воспроизводить самих себя. Нанороботы же имеют слишком малый размер и относительно примитивную молекулярную структуру, недостаточную для осуществления функций самовоспроизводства. Конечно, возможна

определенная аналогия нанороботов и вирусов, имеющих функцию саморазмножения, которая использует биологический код, записанный на биополимере, однако за всю историю человечества «биологические аналоги нанороботов» не смогли (да и не могли принципиально) превратить Землю в «серую слизь».

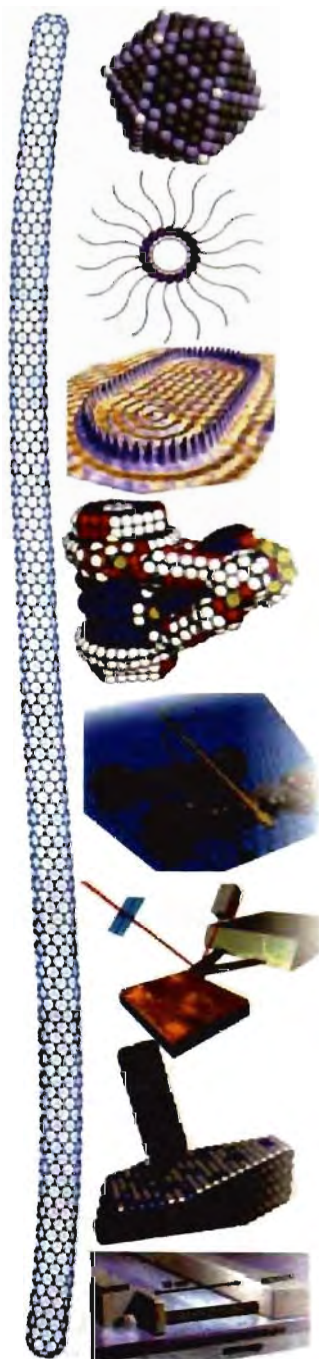
Что касается Смолли, то он, помимо научного, имел большой коммерческий интерес к развитию нанотехнологий. Именно он инициировал создание крупнейшей в мире компании по производству одностенных углеродных нанотрубок (Carbon Nanotecnologies, Inc), использующей созданный самим Смолли уникальный реактор высокого давления. Эта компания, являющаяся собственницей свыше 100 патентов, контролирует производство многих функ-

циональных материалов на основе углеродных нанотрубок. Смолли оказался еще более нетерпим к идеям Дрекслера, чем его коллеги по научному сообществу, и это особенно проявилось в их дискуссии на страницах журнала «Chemical and Engineering News». Начисто отрицая саму идею саморазмножения нанороботов, Смолли подсчитал, что если бы такая возможность и существовала теоретически, то нанороботу, способному мультиплицировать себя со скоростью $10^6/\text{с}$, потребовалось бы 10 млн лет, чтобы накопить один грамм продукта саморазмножения. Однако и этот скромный по результатам процесс невозможен, т.к он потребовал бы огромных энергетических затрат.

Хотя эти полуфантастические прогнозы пока весьма далеки как от фактической реализации, так и от построения реальной модели наноробота, способного к репликации, последнее время все чаще встречаются работы по созданию отдельных элементов наномеханизмов и нанодвигателей. За последние 20 лет были совершены важные открытия, положившие начало целым областям нанотехнологий, среди которых выделяются синтез фуллеренов (1989 г.) и углеродных нанотрубок (1991 г.), а в дальнейшем и нанотрубок BN, MoS₂, WS₂, V₂O₅, TiO₂ (1995–96 г.), разработка методов синтеза наночастиц в коллоидных нанореакторах с точностью контроля размера до одного атомного слоя (1992 г.), создание объемных фотонных кристаллов с запрещенной оптической зоной (1991 г.), получение мезопористых молекулярных сит (1992 г.). В этот же



Ричард Смолли, лауреат Нобелевской премии по химии как один из авторов открытия фуллерена



период были предприняты попытки измерения электропроводности отдельных молекул (2000 г.) и создания молекулярных переключателей (2002 г.), продемонстрирован полевой транзистор на единичной углеродной нанотрубке (2000 г.), продолжены исследования по самосборке и управляемой сборке молекул и наночастиц, темплатному синтезу, развиты такие методы получения наноструктур, как лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия, ионное травление, нанолитография сфокусированным ионным пучком, расширены возможности исследования нанообъектов с помощью электронной микроскопии высокого разрешения и синхротронного излучения и т.д.

На сегодняшний день реализованы первые «наноактюаторы» (устройства, конвертирующие электрическую, тепловую, химическую или биологическую энергию в механическую): описана возможность передачи вращения с одной нанотрубки на другую (по аналогии с шестеренками), создан гигагерцовый механический осциллятор из группы концентрических нанотрубок, проведена интеграция биомолекулярных двигателей, работающих на биологическом источнике энергии – аденозинтрифосфате (АТФ) – в механические мембраны и устройства, создан переносчик наночастиц на основе белка миозина и др.

Особо стоит отметить подход, основанный на разработке роботов и систем репликации, подобных известным биологическим объектам – вирусам, бактериям и одноклеточным микроорганизмам. Их последующая интеграция с электромеханическими устройствами может позволить реализовать производство машин в нанометровом диапазоне. В настоящее время это направление получает все большее распространение в связи с развитием нового направления нанонауки – «бионанотехнологии».

Однако остается ряд нерешенных проблем, связанных с комбинацией наноструктур и наномеханизмов между собой, возможностью программи-

рования наноэлектромеханических систем (то есть созданием молекулярных компьютеров), а также с отсутствием доступных энергетических источников или аккумуляторов энергии на наноуровне.

Анализ текущего состояния нанотехнологии позволяет выделить ряд важнейших направлений, связанных как с исследовательской деятельностью в различных областях науки, так и с разработкой конкретных устройств, среди которых наиболее актуальны задачи разработки наноэлектромеханических систем (НЭМС) и систем нанопозиционирования, развития нано- и молекулярной электроники, нанофотоники, создания конструкционных наноматериалов и нанокompозитов, а также эффективных катализаторов нового поколения.

Особое место в дальнейшем развитии нанонауки отводится бионанотехнологиям, что в первую очередь связано с необходимостью решения проблем старения биологических организмов и острыми потребностями современной медицины в неинвазивных методах комплексной диагностики и лечения заболеваний. Все высокоразвитые государства, включая США, Японию, Германию, Англию, Францию, Китай, Южную Корею и другие страны, ведут интенсивные разработки, направленные на использование уникальных свойств гибридных бионаноматериалов. Разнообразные направления развития наномедицины включают биосенсорную диагностику, наночастицы как средство доставки лекарств и новые формы лекарственных препаратов, создание сверхточной лазерной техники, нанороботов, наноинструментов и наноманипуляторов для медицинских целей и многое другое.

Не меньшее внимание уделяется за рубежом изучению потенциального ущерба, который наноматериалы могут нанести здоровью человека и окружающей среде. Речь идет, прежде всего, о респираторных и легочных заболеваниях, включая рак легких. Однако среди компаний, производящих нанодисперсные материалы, лишь одна треть уделяет серьезное внимание оценке рисков, связанных с потреблением нанопродуктов, хотя в медицине уже сформировалось самостоятельное направление исследований, названное нанотоксикологией. Существует, хотя пока и не очень многочисленная, но довольно активная группа лиц, последовательно выступающих против производства и потребления любых нанопродуктов. Многие из них группируются вокруг Э.Гольдсмита, владельца и редактора довольно популярного журнала *Ecologist*, в котором печатаются научно-популярные статьи, доступные широкому кругу лиц, не имеющих специального образования. Э.Гольдсмит выступил в качестве оппонента нобелевскому лауреату Г.Крото в популярной программе «Сегодня» радио ВВС и заявил, что «люди напуганы многочисленными ошибками ученых, создавших ДДТ, фреоны, талидомиды (ЛСД)... Последствия развития нанотехнологий могут оказаться намного более серьезными... Мы должны затормозить их и организовать дебаты, пока не поздно».



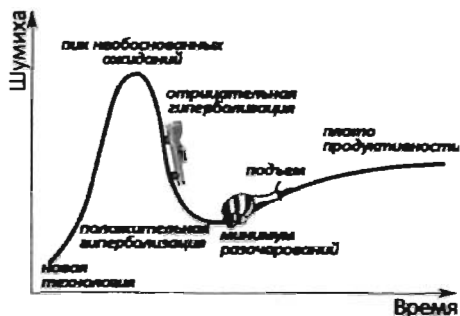
Э. Гольдсмит, известный ранее по выступлениям против генетически модифицированных продуктов, тесно связан с идеологией антиглобализма и движением зеленых. Именно он оказал решающее влияние на наследника британского престола принца Чарльза, определив негативное отношение последнего к нанодисперсным продуктам как к канцерогенам. Но как бы то ни было, эффективность любых широких дискуссий о судьбах нанотехнологий требует участия в них тех, кто имеет достаточные познания в области физики, химии и биологии.

Важную роль в формировании позитивного имиджа нанотехнологий сыграл и продолжает играть Институт предвидения (Foresight Institute), имеющий поддержку многих крупных компаний. В России формирующимся аналогом этого института является Форсайт-центр Высшей школы экономики (<http://foresight.hse.ru/index.html>). Глобальная цель Института предвидения состоит в поиске путей улучшения качества жизни людей, особенно в связи с развитием молекулярной нанотехнологии. Более конкретно институт призван:

- способствовать пониманию основных направлений и последствий развития нанотехнологий;
- информировать широкую общественность и лиц, принимающих решения, о прогрессе нанотехнологий.

Foresight Institute организовал превосходную систему распространения информации, включая Интернет. За более чем 20-летний период своего существования Foresight Institute несколько трансформировался, сориентировавшись в последнее время на нанотехнологическое сообщество. Несколько лет назад (2005 г.) институт предвидения был переименован, получив название Foresight Nanotech Institute. В связи с этим институт видит свою новую миссию в поиске таких путей развития нанотехнологий, которые будут способствовать решению следующих глобальных задач:

- создание новых экологически чистых источников энергии;
- обеспечение потребностей в чистой воде;
- улучшение здоровья и увеличение продолжительности жизни;
- максимальное увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства;
- доступность информационных технологий повсюду;
- продвижение в освоении космического пространства.



Развитие реакции общества на новую технологию во времени

В качестве конкретного результата деятельности Foresight Nanotech Institute следует назвать обширный аналитический обзор «Технологическая дорожная карта высокопроизводительных наносистем», созданный под контролем первоклассных специалистов в области нанотехнологий.

Национальная нанотехнологическая инициатива, декларированная президентом США Б.Клинтоном в январе 2000 г., оказалась чуть ли не единственной, безусловно поддержанной администрацией Буша. Самое примечательное, что значительную часть бюджетных средств, выделенных на развитие нанотехнологий в США и превысивших сейчас 1 млрд долларов в год (около 6 млрд долларов со времени принятия ННИ, что можно сравнить лишь с ядерной программой, развиваемой СССР и США в недавнем прошлом), составляют расходы на развитие фундаментальных исследований, выполненных в университетах, национальных лабораториях и специально созданных центрах превосходства (Center of Excellence).

Сегодня нанотехнологии входят в новую эру – эру коммерциализации и непосредственного использования в промышленности. В литературе уже появились такие термины как «наноиндустрия» и «нанобизнес», которые в отличие от самой приставки «нано», означающей предельно малый размер, становятся все более и более значимыми. В 2004 г. число компаний, реализующих нанотехнологические проекты, достигло 1500, причем их число удвоилось в течение одного года, и свыше половины этих компаний приходится на долю США. Любопытно, что из общего числа таких компаний лишь 10% приходится на долю крупных, а число мелких компаний превышает 40%. Примерно столько же составляют малые предприятия и фирмы, функционирующие в рамках университетов. Кстати, примерно в таком же соотношении распределена и интеллектуальная собственность, выражаемая числом нанотехнологических патентов и лицензий. Что касается географического «расклада», то подавляющее преимущество сохраняется за США. На долю остальных стран приходится около половины,



причем среди них лидируют страны ЕС, Япония, Южная Корея и Китай, доля которого растет наибольшими темпами.

Нанотехнологии развиваются и в России. Еще в 2003г. президент РФ поручил правительству дать предложения по повышению результативности исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий. На следующий год в перечне приоритетов федеральной целевой научно-технической программы (ФЦНТП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002 – 2006 годы» появилось направление «Индустрия наносистем и материалы», на поддержку которого было предусмотрено выделить из средств федерального бюджета около 150 млн долларов на два года. В 2006 г. правительство Российской Федерации утвердило концепцию ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», установив объем финансирования в объеме 132 млрд рублей (примерно 5 млрд долларов), заметная часть из которых отводится на поддержку приоритетного направления «Индустрия наносистем и материалы».

Потребовалось почти четыре года с момента поручения президента, чтобы появилась «Стратегия развития наноиндустрии», утверждения президентом РФ 24 апреля 2007 г. Спустя несколько месяцев были созданы ГК Роснано с колоссальным по отечественным меркам начальным уставным капиталом в 134 млрд руб, выделенным из бюджета, и правительственный Совет по нанотехнологиям.

Вместе с тем, как справедливо было отмечено в решении научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2007»:

- Реальная государственная политика в сфере инноваций приводит к постоянному затягиванию процесса «индустриализации» нанотехнологий. Внутренний рынок продукции нанотехнологий

в стране не сформирован. В этой части Россия, как минимум, на 7 – 10 лет отстает от технологически развитых стран.

- Задача завоевания места России на мировом рынке нанотехнологий в последнем проекте «Программы развития наноиндустрии в РФ до 2015 г.» объявлена лишь декларативно. Никаких способствующих этому реальных законодательных и организационных решений в проекте не предусмотрено.
- До настоящего времени в федеральных целевых программах не нашел отражения вопрос о создании функционально полной системы отечественного специального технологического и измерительного оборудования и развитии российского научного приборостроения. Решение этого вопроса обеспечит необходимые условия для проведения работ в области нанотехнологий.

И все же сегодня наша страна вступает в нанотехнологическую эру, и именно нанотехнологии будут определять ее будущее через 10 – 15 лет, а следовательно, России уже сегодня нужны специалисты, способные эффективно работать в этой области. Поэтому основной целью учебника «Функциональные наноматериалы» является ознакомление студентов и аспирантов с основами нанонауки и привлечение молодежи к покорению новых проблем, встающих на ее пути.

Литература:

1. K. Eric Drexler. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Anchor. 1987. 320 с.
2. B. Joy. Why the future doesn't need us. // Wired. Apr 2000. N 8.04.

ГЛАВА 1. НАНОКЛАСТЕРЫ

1.1. Классическая теория зародышеобразования ..28	
1.2. Методы синтеза кластеров	31
1.3. Структура и свойства кластеров.....	33
1.3.1. Магические числа.....	35
1.3.2. Теоретическая модель кластера	37

В химии термин “кластер” употребляют для обозначения группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые это понятие было введено в 1964 году, когда профессор Ф. Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь. Как правило в таких соединениях атомы металлов (М) связаны с лигандами (L), оказывающими стабилизирующее действие и окружающими металлическое ядро кластера наподобие оболочки. Такие кластеры обычно называют молекулярными кластерами металлов, причем ядро может насчитывать от единиц до нескольких тысяч атомов. Кластерные соединения металлов с общей формулой $M_m L_n$ классифицируют на малые ($m/n < 1$), средние ($m/n \sim 1$), большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m \gg n$) кластеры. Малые кластеры содержат обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские (их диаметр достигает 2–10 нм) – свыше 150 атомов. Примером таких систем могут служить кластеры палладия ($Pd_{561} phen_{60} (OAc)_{180}$, где phen = C_6H_5 , OAc = CH_3COO) или кластерные анионы молибдена ($\{Mo_{126}^{VI} Mo_{28}^{V} O_{462} H_{14} (H_2O)_{70}\}^{14-}$). К кластерам относят также наноструктуры упорядоченного строения, имеющие заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму.

В последнее десятилетие двадцатого века, с развитием нанотехнологии и усовершенствованием методов синтеза наноматериалов, учёные стали использовать термин “нанокластер”, который по сути дела является синонимом кластера и объединяет в одну группу молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, коллоидные кластеры, матричные кластеры и твердотельные нанокластеры.

Кластеры, не требующие стабилизации лигандами (безлигандные или свободные кластеры), как правило, стабильны только в вакууме, но иногда встречаются и в свободном виде – так, например, в природе обнаружены метастабильные кластеры золота. В обычных условиях безлигандные кластеры диаметром менее 3 нм неустойчивы. Для повышения стабильности их поверхность покрывают полимерами или вводят в инертную матрицу (так называемая матричная изоляция). К числу безлигандных кластеров относят и фуллерены.

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах, и по отношению к жидкой фазе их можно разделить на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Лиофильные кластеры, в отличие от лиофобных, сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя с ними прочные сольватные комплексы. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, железа и других металлов в водной среде.

Твердотельные нанокластеры образуются в результате различных превращений в твёрдой фазе. Множество твердофазных взаимодействий сопровождается образованием зародышей продукта реакции, размеры которых увеличиваются при последующей термической обработке.

Матричные нанокластеры представляют собой изолированные друг от друга кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации.

Известна еще одна форма уникальных кластеров, называемых сверхкластерами. Это кластеры, которые содержат в узлах решетки не отдельные атомы, а более мелкие кластеры или наночастицы. При этом, как и в случае гигантских кластеров, наиболее устойчивым конфигурациям отвечают сверхкластеры, имеющие форму правильного икосаэдра с завершенным числом слоев, то есть агрегаты, в которых число наночастиц соответствует “магическим числам” (см. п. 1.3.1).

Использование свободных нанокластеров в качестве функциональных материалов практически невозможно ввиду их крайне низкой стабильности и значительной склонности к агрегации. В то же время кластеры, растворенные в жидкой фазе (коллоидные кластеры), и кластеры, заключенные в твердофазную матрицу (твердотельные или матричные нанокластеры), являются типичными примерами функциональных нанокластеров, известных человечеству уже тысячи лет (например, окрашенные нанокластерами металлов стекла научились получать еще в Древнем Египте). Внедрение нанокластеров в матрицу позволяет стабилизировать нанофазу, избежать агрегации и защитить от внешних воздействий. Свойства и методы получения таких нанокластеров будут подробно рассмотрены в следующих главах.

В настоящей главе основное внимание уделено методам получения и свойствам свободных нанокластеров, которые являются самыми простыми “модельными” представителями наномира, на примере которых проще всего исследовать фундаментальные свойства наночастиц.

1.1. Классическая теория зародышеобразования

Представление о механизмах формирования кластеров можно получить, изучая процессы зародышеобразования. В сороковых годах прошлого века появилась теория, разработанная М. Фольмером, Р. Беккером и В. Дерингом, а впоследствии переработанная Я.И. Френкелем и Я.Б. Зельдовичем. Она основана на предположении, что зарождающиеся кластеры новой фазы ведут себя как сферические жидкие капли, находящиеся в атмосфере пересыщенного пара (капиллярное приближение). Свободная энергия этих кластеров складывается из положительной свободной поверхностной энергии и отрицательной свободной объемной энергии, определяемой разностью энергии пересыщенного пара и жидкости. Свободная поверхностная энергия является результатом формирования поверхности раздела фаз между каплей жидкости и газом. Для кластера, состоящего из n атомов или молекул, поверхностная энергия может быть выражена уравнением

$$E_{\sigma} = \sigma A(n) = 4\pi\sigma(3v/4\pi)^{2/3} n^{2/3}, \quad (1.1)$$

в котором σ – поверхностное натяжение или поверхностная энергия на единицу площади. $A(n)$ – площадь поверхности кластера и v – объем одной молекулы или атома. При переходе n молекул из газовой фазы в кластер вклад объемной энергии (E_b) в свободную энергию формирования кластера составляет $n(\mu_l - \mu_v)$, где μ_l и μ_v – химические потенциалы жидкости и газа соответственно. В предположении идеального газа

$$E_b = (\mu_l - \mu_v)n = -nk_B T \ln S, \quad (1.2)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура и S – пересыщение, выраженное соотношением

$$S = P/P_e, \quad (1.3)$$

в котором P – давление пара, P_e – давление насыщенного пара при данной температуре. Таким образом, свободная энергия формирования кластера, состоящего из n атомов или молекул,

$$E(n) = E_{\sigma} + E_b = 4\pi\sigma(3v/4\pi)^{2/3} n^{2/3} - nk_B T \ln S. \quad (1.4)$$

Это выражение позволяет определить вклады объемной и поверхностной энергии при формировании кластеров и оценить их концентрацию и стабильность в пересыщенном паре. Очевидно, что положительная энергия поверхности раздела фаз препятствует начальному зародышеобразованию, т.е. существует энергетический барьер, который должна преодолеть система для инициирования процесса образования кластеров. Минимальный размер кластера (содержащего n^* молекул или атомов) в равновесных условиях можно легко подсчитать из условия $dE/dn = 0$:

$$n^* = 32\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^3, \quad (1.5)$$

$$r^* = 2\sigma v / (k_B T \ln S). \quad (1.6)$$

Этот размер r^* носит название критического размера кластера или зародыша, причем кластеры с меньшим размером термодинамически неустойчивы. Подставляя величину n^* в уравнение (1.4), можно определить высоту энергетического барьера, который следует преодолеть системе для начала процесса зародышеобразования:

$$E(n^*) = 16\pi\sigma^3 v^2 / 3(k_B T \ln S)^2. \quad (1.7)$$

Увеличение степени пересыщения ведет к уменьшению критического размера кластера и понижению энергетического барьера. Это увеличивает вероятность того, что флуктуации в системе позволят некоторым кластерам вырасти настолько, чтобы преодолеть барьер и перейти в стабильное состояние.

На рис. 1.1. приведены расчетные кривые зависимости свободной энергии от размера частиц для различных металлических кластеров ($P = 0,5$ мм рт.ст., $P_c = 0,01$ мм рт.ст.; для металлов Cs, K, Al, Ag, Fe и Hg температура, при которой достигается равновесное давление $P_c = 0,01$ мм рт.ст., составляет 424, 464, 1472, 1262, 1678 и 328 К соответственно).

Необходимо отметить, что степень пересыщения S можно повысить, увеличивая давление пара P или понижая равновесное давление P_c . Первое можно сделать путем повышения числа атомов в паре или понижения числа атомов, покидающих зону зародышеобразования. Равновесное давление можно уменьшить, понижая температуру системы:

$$P_c = P_0 e^{L(0)/RT}, \quad (1.8)$$

где $L(0)$ – удельная скрытая теплота при 0 К, P_0 – константа и R – универсальная газовая постоянная.

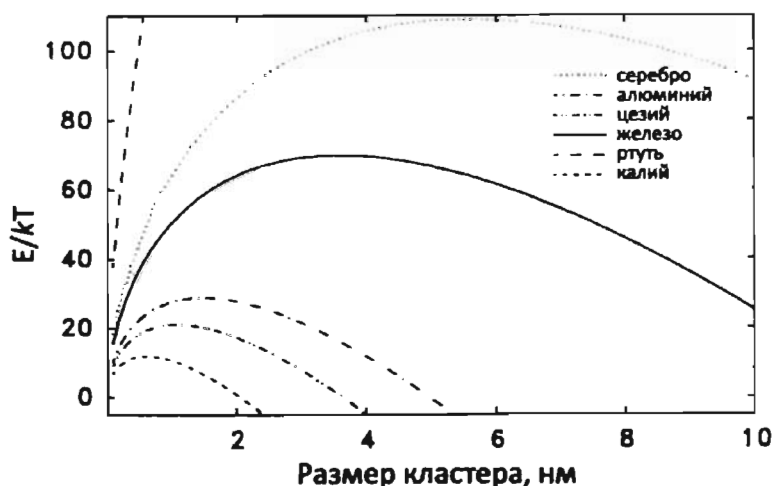


Рис. 1.1. Зависимость свободной энергии формирования нанокластеров от размера

Скорость гомогенного зародышеобразования J , определяемая как число образовавшихся кластеров в единице объема в единицу времени, может быть выражена уравнением

$$J = K e^{-E(n^*)/k_B T} \quad (1.9)$$

Фактор K включает как коэффициент эффективности столкновений молекул пара с кластерами размера n^* , так и величину отклонения распределения кластеров по размерам от равновесного. Критическое пересыщение S_c может быть определено как пересыщение, при котором скорость гомогенного зародышеобразования J равна единице. Используя значения поверхностного натяжения, плотности и равновесного давления объемного вещества при $J = 1$, можно оценить величину критического пересыщения S_c . На рис. 1.2 приведены температурные зависимости критического пересыщения для некоторых металлов. Таким образом, при низких температурах значения критического пересыщения достаточно высоки, а критический размер зародыша, напротив, мал. Аналогичный вывод можно сделать на основе уравнения 1.9, из которого видно, что высокие значения S_c легче достигаются при низких температурах.

Анализируя сделанные допущения, можно заключить, что представленная теория неприменима в области высоких пересыщений. В последнем случае изменение состояния газа в точке зародышеобразования происходит намного

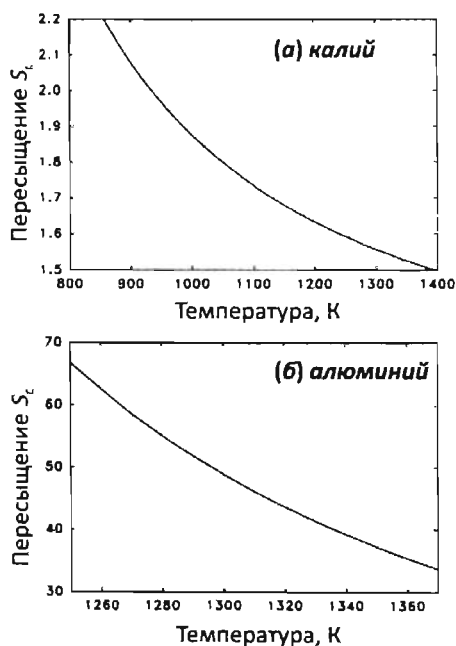


Рис. 1.2. Зависимость критического пересыщения S_c от температуры для паров калия и алюминия

быстрее, чем необходимо для установления локального метастабильного равновесия. Кроме того, при очень высоких пересыщениях кластеры могут включать менее десятка атомов, в связи с чем использование величин поверхностного натяжения и плотности, характерных для объемных веществ, в отношении таких зародышей представляется неразумным. Другая проблема состоит в использовании капиллярного приближения к кристаллическим кластерам (т.е. кристаллический кластер рассматривается в предположении жидкой капли), хотя на практике величины поверхностного натяжения при соответствующих температурах, как правило, неизвестны.

Несмотря на кажущуюся простоту и описанные выше недостатки, классическая теория зародышеобразования, разработанная уже свыше полувека

назад, с успехом используется и сейчас для описания процессов формирования нанокластеров из газовой атмосферы. С некоторыми допущениями она может быть использована и используется для описания процессов кристаллизации из растворов.

1.2. Методы синтеза кластеров

Одним из основных методов синтеза кластеров является конденсация из газовой фазы. Этот подход требует создания пересыщенного пара с последующим осаждением. Пар из атомов или молекул может быть сформирован различными методами, включая термическое испарение, ионное, плазменное или магнетронное распыление, лазерную абляцию, испарение взрывом и т.д. Для создания пара с высоким давлением нередко используют обычное термическое испарение вещества (см. разд. 4.1.1).

Этот способ применим не только для получения кластеров металлов, но и различных бинарных или даже тройных систем. В этом случае проводят одновременное испарение металлов и неметаллов, которые затем взаимодействуют в газовом потоке. Так, метод термического испарения был с успехом применен для получения кластеров практически всех металлов и неметаллов с температурой кипения менее 1500 °С, различных оксидов, галогенидов, халькогенидов и пниктогенидов (например, PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb и др.). Для получения кластеров веществ с высокой температурой кипения используют метод лазерного или плазменного испарения. В этом случае в качестве источника нагрева выступает сфокусированное лазерное излучение или плазменный пучок, что позволяет поднять температуру до 3000 – 5000 °С и перевести практически любое вещество в парообразное состояние.

Для создания пересыщения пара и последующей конденсации, как правило, используют быстрое охлаждение, которое достигается путем резкого расширения пара. Наиболее простой метод синтеза кластеров состоит в продуве пара какого-либо вещества в смеси с инертным газом (обычно гелий или аргон) через форсунку или сопло (скиммер), при этом охлаждение газа осуществляется в результате обычного адиабатического расширения (рис. 1.3). В ряде случаев требуется очень высокая скорость прохождения газа через сопло, которая может значительно превышать скорость звука. При этом обычный поток газа переходит в т.н. непрерывный поток, в котором молекулы или атомы продолжают двигаться параллельно плоскости сопла практически без столкновений.

Уменьшение диаметра сопла ведет к уменьшению времени перехода от обычного потока к непрерывному и формированию кластеров меньшего размера. При этом уменьшение диаметра сопла оказывает большее влияние на степень пересыщения пара, чем увеличение разницы в давлениях газа до и после сопла. Время прохождения молекул газа через сопло варьируется от сотен до долей

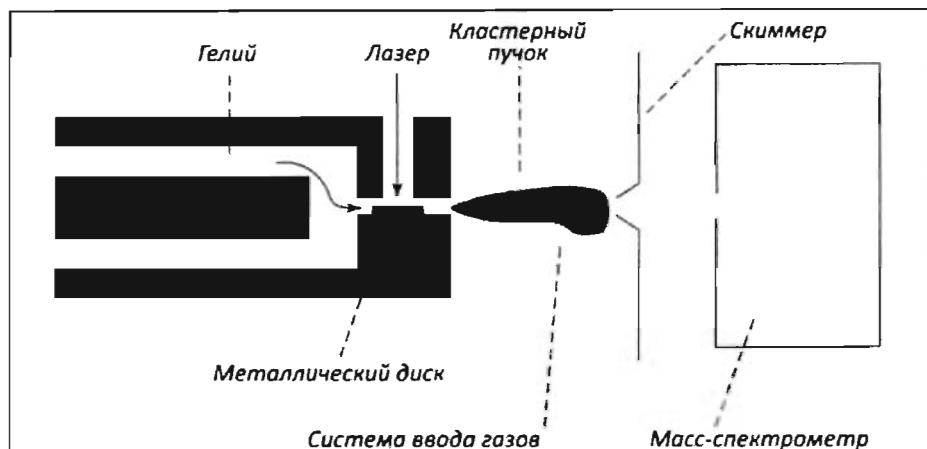


Рис. 1.3. Схема установки для получения нанокластеров

микросекунд, причем в течение этого промежутка времени температура падает на ~ 100 К, что соответствует скорости охлаждения $10^6 - 10^9$ К/с. Варьируя параметры процесса (температуру, давление, диаметр и форму сопла, скорость истечения), можно получать кластеры в очень широком диапазоне размеров: от единиц до миллионов атомов.

К сожалению, все описанные методы синтеза позволяют получать кластеры, обладающие широким распределением по размерам. В лучших случаях ширина распределения составляет сотни процентов. Для получения монодисперсных фракций необходимо проводить дополнительную сепарацию частиц на масс-спектрометре (рис. 1.3). Кроме того, необходимо отметить, что масс-спектропия является, пожалуй, единственным методом, который позволяет с высокой точностью измерить массу кластеров и "подсчитать" в них число атомов или молекул.

Для исследования кластеров другими методами часто требуется осадить их на какую-либо подложку. В этом случае поток кластеров направляется на тщательно отполированную (как правило, с шероховатостью не более 1 – 2 нм) платину монокристаллического кремния или графита, поверхность которых можно довести до атомно-гладкого состояния. При нанесении кластеров на подложку необходимо учитывать их очень высокую диффузионную подвижность, которая приводит к агрегации отдельных кластеров в крупные частицы. Ввиду этого приходится сильно понижать число кластеров на единице поверхности. Как правило, для получения устойчивой системы степень заполнения поверхности подложки кластерами не должна превышать одного процента, что в свою очередь делает невозможным исследование таких систем многими физико-химическими методами из-за низкой концентрации исследуемого вещества. Но даже при такой невысокой степени заполнения поверхности стабиль-

ность систем во времени очень низка, и все измерения приходится выполнять практически *in situ*.

Чтобы предотвратить агрегацию кластеров, приходится пользоваться дополнительными приемами, которые позволяют значительно понизить диффузию и стабилизировать систему. Один из таких подходов заключается в предварительном разгоне кластеров, которые при столкновении с подложкой “вмуровываются” в ее поверхность, т.е. кластеры находятся в своеобразных лунках, препятствующих диффузии по поверхности подложки. Разгон кластеров проводят в ускорителе под действием электростатического поля, что требует предварительной ионизации кластеров для придания им электростатического заряда. Степень заполнения поверхности при бомбардировке удается увеличить до 3-5%, но во многих случаях этого оказывается недостаточно. Повышению степени заполнения препятствует неравномерный поток кластеров, который приводит к агрегации в процессе самой бомбардировки и к получению так называемых островковых структур.

Для решения этой проблемы был предложен метод матричной изоляции, который состоит во “вмораживании” кластеров в инертную матрицу. Кластеры синтезируют из пересыщенного пара в потоке аргона, криптона или ксенона с последующим резким охлаждением пара, сопровождающимся его кристаллизацией. Таким образом кластеры оказываются внутри кристаллической матрицы из твердого Ar, Kr или Xe, что и предотвращает их агрегирование. Степень заполнения пространства кластерами может достигать 50%, и в таком состоянии система может существовать сколь угодно долго, если, конечно, поддерживать температуру, необходимую для предотвращения испарения матрицы.

Описанные здесь методы синтеза кластеров дают лишь общее представление о способах их получения. Существует множество других способов синтеза кластеров (в том числе и непосредственно в матрицах), однако все эти методы направлены на получение кластеров не в чистом виде, а в оболочке или в матрице, либо кластеры не являются основными продуктами синтеза. Указанные методы будут подробно рассмотрены в последующих разделах.

1.3. Структура и свойства кластеров

Изучение физических и химических свойств кластеров представляет особый интерес в связи с возможностью исследования перехода от свободных атомов и молекул к объемным конденсированным системам. Кластеры, будучи переходным звеном такой эволюции, являются уникальными объектами исследования и могут дать ключ к пониманию природы разнообразных процессов, включая зародышеобразование, растворение, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т.д. Систематические исследования свойств кластеров были начаты в восьмидесятых годах прошлого века. Синтез кластеров проводили методом

свободного реактивного расширения, после чего кластеры разделяли на фракции, используя масс-спектрометры. Ученым тогда показался необычным тот факт, что свойства кластеров сильно отличаются от свойств объемных соединений того же состава. Это было неудивительно для самых мелких кластеров, электронная и атомная структура которых кардинально отличалась от структуры вещества в объемном состоянии. Однако даже достаточно крупные кластеры, имеющие структуру, подобную объемному веществу, могли иметь отличные от него свойства. Другим неожиданным фактом стало обнаружение того, что далеко не все кластеры одинаково устойчивы. Анализ распределения частиц по размерам показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим т.н. “магическим” числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами, содержащими другое число атомов.

Как уже отмечалось, самой важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффектов размерного квантования, которые играют главную роль в появлении уникальных свойств, присущих веществу в нанокристаллическом состоянии. Однако не только квантовые эффекты влияют на свойства наносистем. С точки зрения классической физики, по мере уменьшения размеров частиц в системе происходит увеличение удельной поверхности (рис. 1.4), т.е. отношения количества поверхностных атомов к общему количеству атомов в частице, что ведет к увеличению вклада избыточной поверхностной энергии. При этом влияние размеров частиц на термодинамику системы учитывается введением в выражение для свободной энергии дополнительного члена, отражающего вклад избыточной поверхностной энергии σA , где A – величина поверхности. σ – коэффициент поверхностного натяжения.

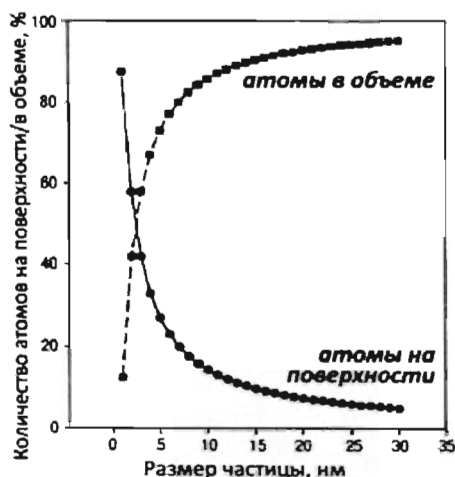


Рис. 1.4. Доли атомов в объеме и на поверхности сферических наночастиц в зависимости от их размера

Для модели жидкой капли объем V и поверхность A кластера, содержащего n атомов, может быть выражена соотношениями

$$V = \frac{4}{3} \pi R_0^3 n, \quad A = 4 \pi R_0^2 n^{2/3},$$

где R_0 – радиус молекулы или атома. Согласно уравнению Томпсона, по мере уменьшения размера частиц происходит увеличение равновесного давления пара и растворимости, изменяются температуры плавления и других фазовых переходов. В то же время ряд экстенсивных характеристик системы, связанных с протеканием процессов на поверхности (адсорбция, каталитическая активность и т.д.) пропорциональны удельной поверхности.

1.3.1. Магические числа

Как показывают результаты исследований, в подавляющем большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотнейшей шаровой упаковки атомов (ПШУ), когда каждый атом имеет 12 соседей. Для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки число атомов в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, составляет

$$n = \frac{1}{3}(10N^3 - 15N^2 + 11N - 3),$$

где N – число оболочек в нанокластере, включая центральный атом, а число атомов на поверхности, начиная с $N = 1$,

$$n_s = 10N^2 - 20N + 12.$$

В табл. 1 представлены значения общего числа атомов, числа атомов на поверхности и доли поверхностных атомов в зависимости от величины N . В той же таблице приведен диаметр каждой частицы, вычисленный как $(2N-1)d$, где d – расстояние между центрами соседних атомов ($d = a/\sqrt{2}$, где a – параметр решетки).

Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, включая 1 центральный атом и 12 атомов первого внешнего слоя. Следующая оболочка содержит 42 атома. В результате получается набор чисел с $n = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д., которые получили название структурных “магических” чисел. Именно такое число атомов содержат стабильные ядра кластеров, являющиеся энергетически более выгодными по сравнению с кластерами, содержащими иное число атомов. Это подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментальными данными. Проведя подобные расчеты для ГПУ решетки, можно получить аналогичный набор структурных “магических” чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581 и т.д.

Тем не менее, даже кластеры с магическим числом атомов, например, такие, как Au_{55} и Pt_{55} , очень активно подвергаются агрегации. Они могут быть стабилизированы путем защиты поверхности с помощью дополнительных атомных групп или лигандов. При стабилизации лигандами также наиболее устойчивы кластеры, имеющие определенное “магическое” число атомов. Тенденция формирования “магических” кластеров хорошо прослеживается на примере металлических кластеров: синтезированы кластерные соединения Au, Rh, Pt и Pd, содержащие весь ряд магических чисел от 13 атомов металла (например, $[\text{Au}_{13}(\text{diphos})_6](\text{NO}_3)_4$, где $\text{diphos} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) до 2057 атомов (например, $\text{Pd}_{2057}(\text{phen})_{84}\text{O}_{-1600}$, где $\text{phen} = 1,10$ -фенантролин).

Однако, как показали исследования, в ходе синтеза нередко формируются стабильные кластеры с числом атомов, отличным от структурных “магических”

Таблица 1.1. Структурные магические числа для ГЦК упаковки.

Номер оболочки	Диаметр ¹	Количество атомов в плотноупакованной частице		
		всего	на поверхности	% поверхностных атомов
1	1d	1	1	100
2	3d	13	12	92.3
3	5d	55	42	76.4
4	7d	147	92	62.6
5	9d	309	162	52.4
6	11d	561	252	44.9
7	13d	923	362	39.2
8	15d	1415	492	34.8
9	17d	2057	642	31.2
10	19d	2869	812	28.3
11	21d	3871	1002	25.9
12	23d	5083	1212	23.8
25	49d	4.90×10^4	5.76×10^3	11.7
50	99d	4.04×10^5	2.40×10^4	5.9
75	149d	1.38×10^6	5.48×10^4	4.0
100	199d	3.28×10^6	9.80×10^4	3.0

¹ Диаметры d для некоторых атомов, образующих плотнейшую ГЦК упаковку, составляют: 0,286 нм для алюминия, 0,376 нм для аргона, 0,288 нм для золота, 0,256 нм для меди, 0,248 нм для железа, 0,400 нм для криптона, 0,350 нм для свинца и 0,275 нм для палладия

чисел. Так, для малых кластеров натрия стабильными конфигурациями являются Na_8 и Na_{20} (рис. 1.5). Моделирование показало, что эти числа соответствуют кластерам с наиболее устойчивой электронной конфигурацией, т.е. с конфигурацией, при которой электронная оболочка кластеров оказывается полностью заполненной. В результате появляется набор магических чисел, соответствующий числу заполненных электронных оболочек N_e , по аналогии с числом геометрических оболочек N в плотнейшей шаровой упаковке атомов. "Магические" числа, соответствующие характерным электронным конфигурациям кластеров, получили название электронных "магических" чисел. Значения электронных магических чисел во многом определяются химической природой атомов, составляющих кластер (а точнее потенциалом ионизации атомов). Примечательно, что для малых частиц кластеров наиболее устойчива энергетическая конфигурация с электронными "магическими" числами, а при увеличении размера более стабильными оказываются кластеры со структурными "магическими"

числами. Так, например, согласно многим экспериментам для кластеров натрия Na_n пятнадцать первых магических чисел с $n = 2, 8, 20, 40, 58, \dots, 1220$ ($N_c = 15$) являются электронными, а следующие числа, начиная с $n = 1415$ ($N = 8$), структурными. На рис. 1.5а показаны наиболее устойчивые кластеры натрия в зависимости от числа атомов в кластере (в степени $1/3$) по результатам масс-спектрометрических исследований. Видно, что интервалы между стабильными конфигурациями кластеров, отвечающих магическим числам, приблизительно одинаковы, причем интервал между структурными числами примерно в 2,6 раза больше по сравнению с электронными.

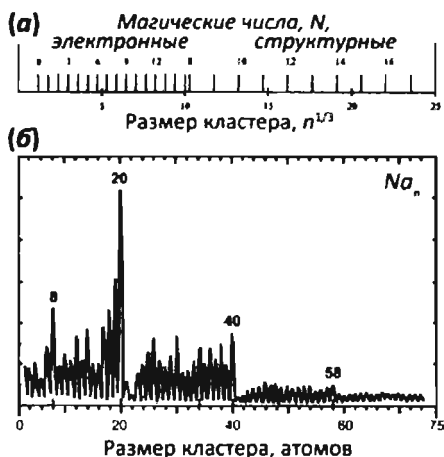


Рис. 1.5. Набор электронных и структурных магических чисел для нанокластеров натрия, экспериментально установленных по данным масс-спектрологии (а) и экспериментальный масс-спектр кластеров натрия в интервале 1–1700 а.е.м. (Na_n – Na_{75}) (б)

1.3.2. Теоретическая модель кластера

Необходимость описания свойств кластеров и объяснения существования электронных “магических” чисел потребовала создания теоретической модели структуры кластеров. Для этого была предложена т.н. модель «желе» (*jellium model*), которая рассматривает кластер как один большой атом. При этом кластер разделяется на две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов. Считается, что положительный заряд равномерно распределен по сфере диаметром, равным размеру кластера. Обобществленные валентные электроны движутся в поле, создаваемом всеми ионами кластера. Для описания взаимодействия электронов с положительным однородно распределенным сферическим зарядом предполагается, что они находятся в обычной сферически-симметричной потенциальной яме. Как следствие, для определения энергетических уровней электронов можно использовать уравнение Шредингера точно так, как это делается для атома водорода.

В рамках такой модели обобществленные электроны находятся в центрально-симметричном поле, в котором, следуя квантовой механике, энергетическое состояние частицы, так же как и в индивидуальном атоме, характеризуется тремя квантовыми числами: n_r, l, m . Основное различие между моделями заключается в том, что главное квантовое число атома n для нанокластера заменяется радиальным квантовым числом n_r , которое связано с первым соотношением $n = n_r + l$, а орбитальное квантовое число l не ограничивается $\pm(n - 1)$ и, соот-



Рис. 1.6. Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели желе

сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала $1/r$ в начале координат, то есть обращение его в бесконечность при $r = 0$. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными числами l , и порядок следования оболочек изменяется. При этом размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного ядра, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими значениями n . Таким образом, металлические кластеры обладают электронной «шубой», которая экранирует кластер от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

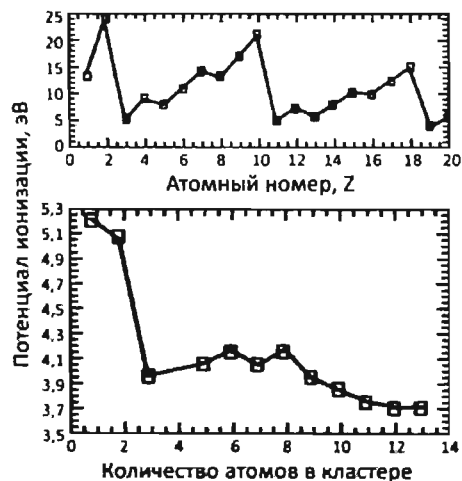


Рис. 1.7. Зависимость энергии ионизации отдельных атомов от атомного номера и зависимость энергии ионизации кластеров натрия от числа атомов в кластере

ответственно, может превышать n_r . Электроны с одинаковыми значениями n_r и l имеют одинаковые энергии и заполняют изоэнергетические уровни (рис. 1.6). В случае, когда число атомов в кластере N соответствует заполнению очередной электронной оболочки, энергия связи системы увеличивается подобно потенциалу ионизации в атомах с замкнутыми оболочками (рис. 1.7). Однако порядок следования уровней в металлических кластерах существенно отличается от атомного (рис. 1.6). Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр положительно заряженного «ядра» R металлического кластера

сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала $1/r$ в начале координат, то есть обращение его в бесконечность при $r = 0$. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными числами l , и порядок следования оболочек изменяется. При этом размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного ядра, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими значениями n . Таким образом, металлические кластеры обладают электронной «шубой», которая экранирует кластер от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

Очевидно, что энергия связи отдельных атомов в нанокластере зависит от распределения заряда внутри частицы и ее размера. Поскольку устойчивость структуры во многом определяется потенциалом отталкивания атомов, энергия связи металл-металл растет с увеличением размера кластера. Для центросимметричных структур Na_{13} , Na_{55} , Na_{147} удельная энергия связи

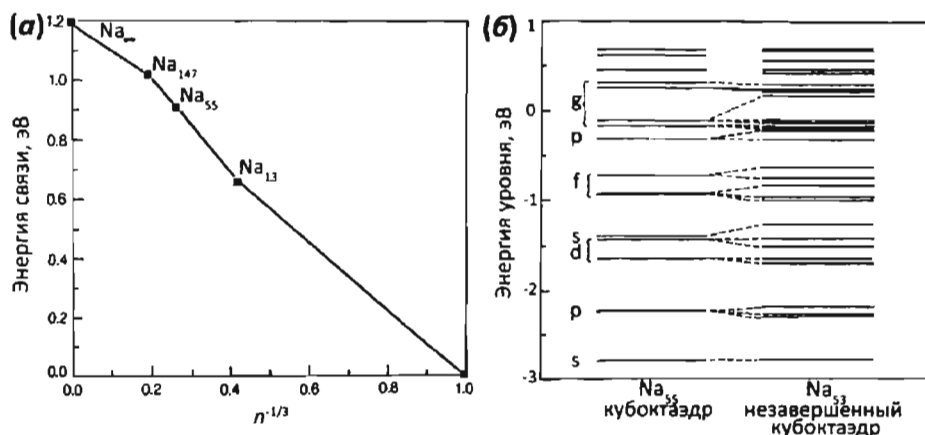


Рис. 1.8. Зависимость удельной энергии связи кластеров натрия от размера кластера (числа атомов, составляющих кластер). (а): структура уровней в высокосимметричном кластере, состоящем из 55 атомов, в сравнении с низкосимметричным кластером из 53 атомов (б)

Na–Na хорошо аппроксимируется линейной зависимостью от обратного объема нанокластера, т.е. $n^{-1/3}$ (рис. 1.8).

Вообще говоря, электроны, помещенные в подобную потенциальную яму, не свободны, а взаимодействуют друг с другом. Поэтому средний потенциал, действующий на отдельный электрон, отличается от потенциала, создаваемого лишь положительным ядром. Учет межэлектронного взаимодействия приводит к изменению электронного спектра, однако, как и в случае атомов, энергии одночастичных состояний приближенно можно характеризовать теми же квантовыми числами, если сферичность кластера остается достаточно высокой. Однако, поскольку форма кластера для многих n не является строго сферической, энергетический спектр кластера изменяется за счет расщепления вырожденных уровней оболочек (рис. 1.8б). Необходимо отметить, что расщепление энергетических уровней может проявляться не только ввиду отклонения от сферичности, но и благодаря частичному заполнению оболочек в кластерах с промежуточным, не “магическим”, числом атомов (аналогично Ян-Теллеровскому искажению в комплексах).

В рамках модели «желе» были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами. Они впервые позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с магическими числами атомов, при которых энергия связи кластера возрастает (рис. 1.5, 1.7). Эти магические числа, равные $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^4, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}, \dots$, где числа 1, 2, ... обозначают радиальное квантовое число n_r , буквы s, p, d, f, g, h, ... соответствуют орбитальным числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, а числа над буквами

показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них и отличается от формы заряженного шара.

Конечно, подобный подход не лишен недостатков с точки зрения чисто микроскопической теории, так как помимо сделанных ранее оправданных приближений, многие вычисления содержат эмпирические параметры, такие, как, например, среднее расстояние между атомами в металлическом кластере (которые, строго говоря, также зависят от размера кластера и не идентичны в центре и на краю частицы, см. разд. 3.1.4 – 3.1.6). Важным этапом в теоретическом исследовании является также исходный выбор конфигурации равновесного основного состояния системы частиц. Характер взаимного расположения атомов должен существенно изменять энергию электронной системы, и при этом решетка кластера конечного размера может иметь структуру, отличную от структуры объемного материала, поскольку роль приповерхностного слоя значительно выше. К тому же возникновение электронных оболочек и распределение электронной плотности могут также влиять на ионную плотность и перераспределять ее.

В модификациях модели «желе» вводят более сложное, сглаженное распределение плотности положительного заряда и затем варьируют параметры этой функции, чтобы найти такую, при которой достигается минимум полной энергии кластера.

В предельном случае рассматривается так называемая оптимизированная модель «желе», в которой эта функция вообще не задается, а подбирается в соответствии с плотностью электронов при условии абсолютного минимума полной энергии. Для достижения этого условия оказалось необходимым, чтобы в каждой точке кластера электронная и ионная плотности были в точности одинаковы. Интересно отметить, что при этом прямое электростатическое взаимодействие между электронами полностью компенсируется электростатическим взаимодействием с положительным зарядом. Единственной силой, которая удерживает подобный кластер, является обменное взаимодействие между электронами. Такая модель, описывающая как бы идеальное «желе» положительно заряженного ядра, дает нижние границы в определении энергетической структуры металлических кластеров. Она определила исключительно важную роль обменного взаимодействия между обобщественными электронами в стабильности кластеров, хотя не может претендовать на полное описание реальной кластерной системы.

Специфика коллективных взаимодействий в нанокластерах в совокупности с необычной электронной структурой определяют проявление квантоворазмерных эффектов в таких системах (см. разд. 3). Для нанокластеров характерна немоно-

тонная зависимость свойств от величины кластера, т.е. числа содержащихся в нем атомов, что объясняется существованием энергетически более выгодных "магических" кластеров. Так, потенциалы ионизации кластеров Na_n имеют характерные максимумы при значениях n , соответствующих "магическим" числам (см. рис. 1.7). Это приводит к резкому изменению химической активности и электропроводности таких частиц с изменением n . С ростом размера кластера и при дальнейшем переходе к наночастицам такая немонотонность становится уже не столь заметной.

Детальные исследования электропроводности, теплоемкости и магнитной восприимчивости кластеров Au и Pd показали существенное отличие их характеристик от характеристик массивного металла. Исследование электропроводности с помощью туннельной микроскопии позволило установить, что электроны атомов металлов, составляющих ядро кластера, не делокализованы, в отличие от электронов в массивном образце, а занимают дискретные энергетические уровни, которые тем не менее отличны от атомных и молекулярных орбиталей ввиду наличия межэлектронных взаимодействий соседних атомов. В целом, при переходе от объемного металла к нанокластерам, а затем к молекулам и одиночным атомам наблюдается переход от полностью делокализованных s - и d -электронов, формирующих зону проводимости, к частично, а затем и полностью локализованным состояниям. Появление дискретных электронных уровней в кластерах металлов приводит к появлению одноэлектронных переходов, характерных для одиночных атомов.

Интересные квантоворазмерные эффекты наблюдались также при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости нанокластеров. Например, было установлено, что восприимчивость кластера Pd_{2057} не зависит от температуры, как и у объемного образца палладия (абсолютные значения восприимчивости для кластера значительно ниже, чем для массивного Pd), т.е. с точки зрения магнитных эффектов такой кластер является парамагнетиком Паули и подобен объемному металлу. Уменьшение размера кластера до Pd_{1415} и Pd_{561} приводит к росту магнитной восприимчивости в области низких температур, что хорошо согласуется с результатами квантовомеханических расчетов и связано с уменьшением плотности состояний вблизи уровня Ферми. В то же время уменьшение размера (ниже 30 нм) приводит к заметному падению значения удельной магнитной восприимчивости. При исследовании теплопроводности нанокластеров было показано, что она имеет квадратичную или более сложную зависимость от температуры, в то время как для объемного материала и более крупных наночастиц эта зависимость линейна. Квадратичная зависимость характерна для аморфных тел, в случае же наносистем ее связывают с туннельными эффектами.

Это лишь несколько примеров специфических свойств нанокластеров, образованных малым числом атомов. Как правило, все эти явления удовлетворительно

описываются с использованием подходов квантовой механики, что возможно сделать только благодаря малому числу атомов, формирующих кластер. Однако многие фундаментальные свойства вещества в нанокристаллическом состоянии отличны от свойств массивных материалов в достаточно широком диапазоне размеров, вплоть до сотен нанометров. В этом случае необходимо использование как статистических, так и термодинамических подходов, учитывающих избыточную поверхностную энергию.

Благодаря наличию у наноструктур многих уникальных физико-химических свойств, большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам, причем интерес к ним постоянно возрастает. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, магнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) находят применение в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации, наноматериалы на основе полупроводников (например, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств нанoeлектроники. В связи с этим оптические и магнитные свойства нанобъектов будут рассмотрены более подробно в последующих разделах.

Контрольные вопросы:

1. В чем состоит различие терминов «нанокластер» и «наночастица»?
2. По какому принципу возможна классификация нанокластеров? Приведите пример такой классификации.
3. В чем состоит и на каких допущениях основывается модель «жидкой капли»? При каких условиях формирование нанокластеров становится энергетически выгодным?
4. В чем вы видите причины низкой устойчивости свободных нанокластеров? Обоснуйте ответ. Предложите методы стабилизации нанокластеров.
5. Какие вы знаете методы получения нанокластеров? Основываясь на классической теории зародышеобразования, предложите способы контроля размера кластера для каждого из перечисленных методов.
6. Объясните существование так называемых «магических чисел». Перечислите структурные магические числа для различных плотнейших упаковок атомов. Всегда ли предпочтительный размер кластера будет удовлетворять магическому числу, определяемому структурой кластера? Поясните свой ответ.
7. В чем состоят основные допущения модели «желе» нанокластеров и какие особенности строения кластеров позволяет объяснить эта модель? В чем преимущества такой модели и в чем недостатки?
8. Изменение каких свойств веществ при переходе в нанокристаллическое состояние может быть описано с применением модели «жидкой капли»? Какие свойства нанокристаллов не удастся описать в рамках этой модели?

Дополнительная литература:

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит, 2005, 416 с.
3. Шапник М.С. Металлокластеры // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 54–59.
4. http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_1670.html
5. Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Мир материалов и технологий, Техносфера, 2007 г., 346 с. (Poole C.P., Owens F.J. Introduction to Nanotechnology. Wiley-Interscience, 2003. 400 p.)
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003, 288 с.

ГЛАВА 2. НАНОСТРУКТУРЫ

2.1. Классификация наноструктур.....	44
2.2. Нульмерные наноструктуры	45
2.3. Одномерные наноструктуры.....	45
2.3.1. Материалы одномерных наноструктур ..	47
2.3.2. Формирование одномерных наноструктур	47
2.4. Тубулярные наноструктуры	50
2.4.1. Углеродные нанотрубки.....	50
2.4.2. Неорганические тубулярные структуры..	72
2.5. Двумерные наноструктуры	75
2.5.1. Осаждение пленок из газовой фазы... ..	76
2.5.2. Физические методы осаждения пленок ...	81
2.5.3. Методы химического осаждения пленок..	85
2.6. Трехмерные наноструктуры.....	93

2.1. Классификация наноструктур

Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1-5 нм, содержащие до 10000 атомов и называемые кластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром 5-100 нм, состоящие из 10^3 - 10^8 атомов. Однако последнее определение справедливо лишь для изотропных (сферических) наночастиц. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее число атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, однако их свойства остаются характерными для нанокристаллического состояния. Различия по форме наночастиц делают целесообразным подразделять их на одно-, дву- и трехмерные (соответственно $1D$, $2D$ и $3D$ наночастицы). В последнее время считают более

корректным различать геометрическую и физическую (согласно ее электронной структуре и свойствам) размерности наночастиц. Необходимо отметить, что если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического выступает не ее линейный размер, а размер структурного элемента. В таком случае частицы называют наноструктурами, а их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, их также подразделяют на нуль-, одно-, дву- и трехмерные (рис. 2.1).

2.2. Нульмерные наноструктуры

К нульмерным наноструктурам относят нанокластеры, методы получения и электронная структура которых рассмотрены в предыдущей главе, и квантовые точки – малые (обычно менее 5 нм) частицы проводников или полупроводников, ограниченные в пространстве по всем трем направлениям. Однако, так как квантовая точка является модельным объектом, а непосредственное исследование одиночной изолированной структуры весьма сложно даже на новейшем этапе развития методов электронной и зондовой микроскопии, то наибольшее число работ относится к массивам квантовых точек или наноккомпозитам на их основе, не являющимся нульмерными объектами. В связи с этим рассмотрение свойств квантовых точек проводится лишь в теоретических работах. Поэтому в книге мы сознательно опускаем эту часть, а изложение моделей выносим в отдельный раздел, посвященный свойствам наноструктур (глава 3).

2.3. Одномерные наноструктуры

Одномерными принято называть наноструктуры, размер которых в одном направлении значительно превосходит размеры в двух других, причем последние находятся в “нано” диапазоне (то есть менее 100 нм). В зависимости от соотношения геометрических размеров в различных направлениях можно выделить следующие типы одномерных наночастиц:

$L_c \gg L_a \approx L_b$: размер в одном из направлений значительно (более чем на порядок) превосходит размер в двух других, а частицу можно условно считать цилиндрической с высотой, значительно превосходящей ее диаметр. Такого рода частицы называют “нитевидными” наночастицами или нанонитями (nanowires). К нитевидным наноструктурам нередко относят и вискеры – нитевидные кристаллы с толщиной от 30 нм и соотношением длины к толщине более 1000.

$L_c > L_a \approx L_b$: длина наночастицы превышает диаметр не более чем на один порядок, частицы схожи с цилиндрами, незначительно вытянутыми вдоль оси. В литературе такие объекты называют “наностержнями” (nanorods).

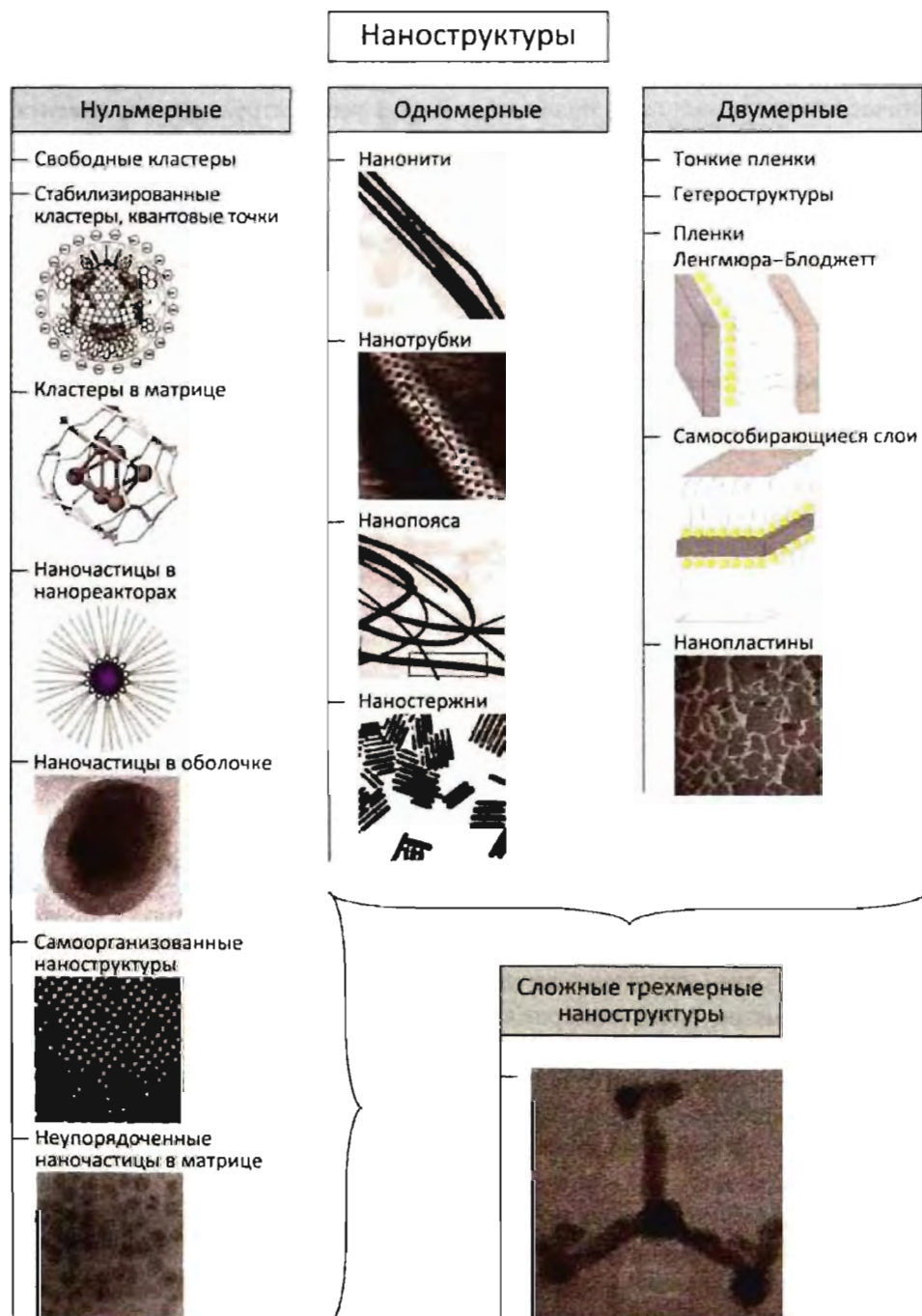


Рис. 2.1. Классификация наноструктур

$L_c \gg L_a > L_b$; в случае, когда различием в длинах вдоль осей, перпендикулярных оси c , пренебречь нельзя, вводят термин “наноленты” (nanobelts).

Помимо вышеперечисленных типов одномерных наноструктур существует целый класс тубулярных наносистем (или нанотрубок), которые представляют собой полые цилиндрические образования с крайне малой (до одного атомного слоя) толщиной стенок. Ввиду существенного отличия структуры, свойств и способов получения нанотрубок от объемных одномерных наноструктур последние будут рассмотрены в отдельном разделе 2.4.

2.3.1. Материалы одномерных наноструктур

Круг веществ, способных образовывать одномерные наноструктуры, очень широк. Нанонити способны формировать простые вещества (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu и другие), бинарные соединения, например оксиды (MgO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO и др.), нитриды (BN, AlN, InN, GaN, Si_3N_4), карбиды (SiC, TiC, карбиды алюминия и бора), халькогениды (ZnS , $ZnSe$, PbS , $CdTe$) и более сложные соединения, такие, как манганиты ($Ba_6Mn_{24}O_{48}$), сверхпроводящие купраты ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$), белковые молекулы (*Bacillus sphaericus* CCM2177), РНК и т.д. Таким образом, в зависимости от природы материала можно синтезировать широкий круг одномерных наноструктур с различными функциональными свойствами (оптическими, магнитными, механическими или биологическими).

2.3.2. Формирование одномерных наноструктур

Поскольку для большинства кристаллических веществ форма нанонити не является термодинамически стабильной, для роста наночастиц только в одном (или преимущественно одном) направлении требуется соблюдение ряда условий, позволяющих либо подобрать параметры эксперимента, при которых формирование 1D-наночастиц становится термодинамически выгодным, либо пространственно ограничить рост частицы, либо обеспечить высокую локальность подачи прекурсора. При этом, во избежание неконтролируемого фазообразования любой из этих подходов должен включать жесткий контроль условий кристаллизации в процессе формирования структуры. Например, при очень быстрой подаче газообразного прекурсора в процессе синтеза по механизму «пар-жидкость-кристалл» (рис. 2.2) происходит нуклеация малых кластеров с последующим ростом и формированием крупных частиц преимущественно сферической формы. Существует несколько методов синтеза одномерных наноструктур, различающихся принципами формирования частицы.

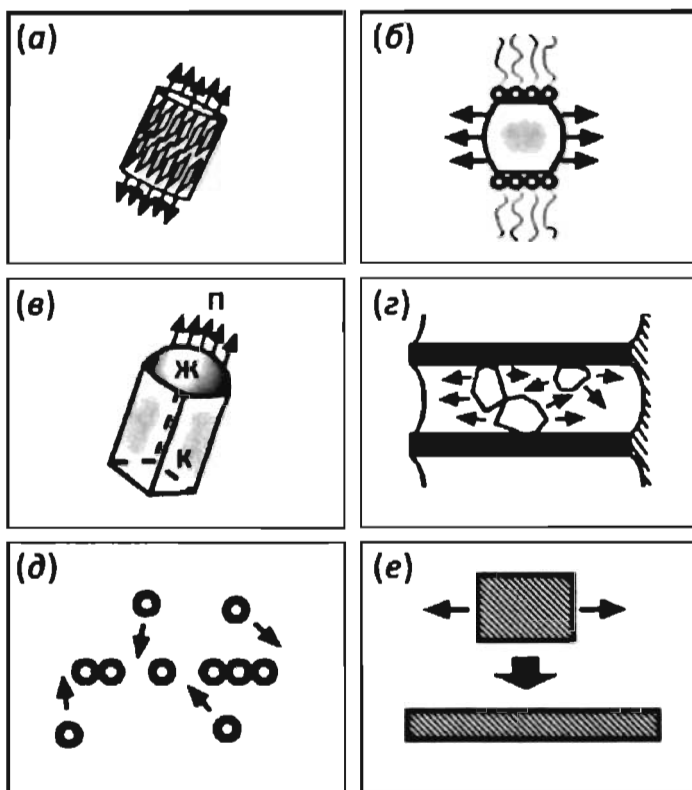


Рис. 2.2. Методы формирования одномерных наноструктур: (а) использование собственной кристаллографической анизотропии вещества, (б) искусственное замедление роста определенных граней с использованием поверхностно-активных веществ, (в) рост по механизму "пар-жидкость-кристалл", (г) использование пространственного ограничения реакционной зоны для формирования анизотропных наноструктур, (д) формирование одномерных наночастиц с использованием самосборки отдельных кластеров, (е) механическая деформация объемного материала

Во-первых, в качестве материала одномерной наночастицы можно подобрать фазу с сильно выраженной кристаллографической анизотропией (рис. 2.2а). В таком случае направленный рост обуславливается самой структурой материала. При отсутствии у материала кристаллографической анизотропии направленность роста можно обеспечить путем введения в реакционную среду вещества, блокирующего (точнее, тормозящего) рост определенных граней кристалла, что также приводит к формированию одномерных наночастиц (рис. 2.2б). При этом подбор задающего структуру агента осуществляется исходя из простейших соображений геометрии: эффективная площадь, занимаемая молекулой поверхностно активного вещества (ПАВ), должна соответствовать расстояниям между координируемыми атомами грани кристалла. В обоих рассмотренных методах рост нанонитей термодинамически обусловлен самой структурой материала или искусственным формированием условий роста одномерных наночастиц.

Во-вторых, одномерный рост частиц может быть обеспечен за счет изменения механизма формирования твердой фазы. Так, одним из наиболее известных и получивших широкое практическое распространение методов получения одномерных кристаллов (вискеров) является рост по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК, рис. 2.2в). Формирование кристалла (к) происходит из пара (п) с участием жидкой фазы (расплава, ж), находящейся в виде капли на одном из концов растущего кристалла. Прекурсор переходит из газовой фазы в жидкость и кристаллизуется на конце формируемой нити. При этом жидкая фаза должна растворять вещество, находящееся в газовой фазе, и не захватываться в процессе формирования твердой фазы. Сама жидкая фаза играет роль катализатора процесса роста, так как при формировании нанонити она не расходуется. Помимо роста кристаллов по механизму ПЖК существует множество аналогичных методов формирования одномерных наночастиц, так или иначе связанных с локальной подачей прекурсора.

В-третьих, рост одномерной наночастицы может быть задан путем подбора шаблона или темплата (рис. 2.2г), который будет не только ограничивать, но и вообще исключать рост в направлениях, перпендикулярных длинной оси. В качестве таких темплатов могут выступать как самоорганизующиеся в растворах мицеллообразующие системы (синтез во многом схож с ростом кристаллов в присутствии структурно-определяющих агентов), так и твердотельные матрицы с системой одномерных полостей (твердофазные нанореакторы). Таким образом формирование одномерных наноструктур в этом случае обуславливается пространственными ограничениями роста. В силу широкой распространенности этого метода для синтеза однородных по размеру наночастиц он будет подробно описан в главе 5.

И, наконец, образование одномерных наночастиц может само по себе являться процессом самоорганизации изотропных наночастиц (кластеров) в цепочечные структуры (рис. 2.2д, см. также разд. 4.3, рис. 4.25) или результатом одноосной деформации частиц (рис. 2.2е).

Все многообразие предложенных в настоящее время способов получения одномерных наночастиц отнюдь не исчерпывается вышеперечисленными методами, однако в большинстве своем они основываются на одном из рассмотренных нами подходов. Следует отметить еще одну особенность, общую для подавляющего большинства методик: вследствие необходимости жесткого контроля за подачей прекурсора к растущей наночастице, почти все они основаны на общем принципе формирования наноструктур «снизу-вверх» (bottom-up), т.е. образование частиц происходит путем сборки из более мелких элементов. Фактически единственным исключением из этого правила является «вытягивание» волокон (например, через фильеры), однако этот метод пока далек от реализации на наноуровне.

2.4. Тубулярные наноструктуры

2.4.1. Углеродные нанотрубки

С момента открытия углеродные нанотрубки (НТ) привлекают огромный интерес исследователей всего мира. Этот интерес связан не только с особым строением НТ, но и со специфической электронной структурой и механическими свойствами, что наряду с нанометровыми размерами делает перспективным их возможное применение в качестве элементов нанoeлектромеханических систем (НЭМС) и нанoeлектроники (логических элементов, устройств памяти и передачи данных, эмиттеров), армирующего наполнителя нанокомпозитов (упрочнение материалов и повышение твердости полимеров), зондов сканирующей зондовой микроскопии и др.

Особые свойства углеродных нанотрубок обусловлены, с одной стороны, сходством с графитовым слоем, а с другой – их тубулярной структурой. Разнообразие свойств обеспечивается большим набором возможных сверток графитового слоя, возможностью варьирования диаметра, а также создания как однослойных, так и многослойных нанотрубок и структур типа “свиток”. Интересным оказывается изменение типа проводимости в области “сшивки” нанотрубок с различной структурой. Кроме того, достаточно большой внутренний диаметр ($\geq 0,5$ нм) позволяет направленно менять электронные свойства нанотрубок (и фуллеренов) путем внедрения в них отдельных атомов или кластеров других элементов.

2.4.1.1. История открытия углеродных нанотрубок

Технология получения углеродных волокон малого диаметра была разработана в 70-х годах прошлого столетия. Волокна диаметром менее 10 нм получали из газовой фазы, используя разложение углеводородов при высоких температурах. Однако полной систематизации методов получения и исследования углеродных волокон не проводилось вплоть до 1991 г., когда впервые были обнаружены многостенные углеродные нанотрубки.

Открытию нанотрубок предшествовало обнаружение фуллеренов. В августе 1985 г. группа исследователей в составе Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керла (Harold W. Kroto, Richard E. Smalley, Robert F. Curl) в процессе исследования кластеров, образующихся при испарении углерода, методом масс-спектрометрии обнаружила устойчивые 60-атомные образования, которые были приписаны новой высокосимметричной аллотропной модификации углерода, названной фуллереном. Зарегистрированный ими фуллерен C_{60} представлял собой сферический полый кластер (см. рис. 2.4), элементарными фрагментами которого являются 5- и 6-членные кольца атомов углерода, образующих усеченный икосаэдр 20 шестиугольников и 12 пятиугольников (“футбольный мяч”). Помимо 60-атомных

молекул фуллеренов было обнаружено большое количество фуллереноподобных структур, в частности фуллерены C_{70} и другие. В 1996 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие и синтез фуллеренов.

В апреле 1991 года в процессе исследования продуктов, образованных дуговым испарением графита на катоде, методом электронной микроскопии высокого разрешения Сумио Ииджима (Sumio Iijima, NEC, Япония) помимо аморфной сажи обнаружил новые углеродные наноструктуры, представлявшие собой полые нанонити (рис. 2.3). Эти волокна получили название углеродных нанотрубок (а точнее – многостенных

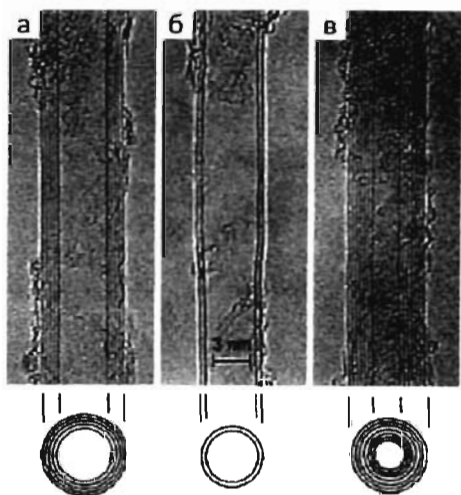


Рис. 2.3. Микрофотографии МСНТ с различными диаметрами, хиральностью и числом оболочек (а) $N = 5$, $d_0 = 67 \text{ \AA}$; (б) $N = 2$, $d_0 = 55 \text{ \AA}$; (с) $N = 7$, $d_0 = 65 \text{ \AA}$

углеродных нанотрубок, МСНТ, поскольку именно они были обнаружены в 1991 г.). Интересно отметить, что практически в то же время (1992 г.) в свет вышла работа, выполненная группой российских ученых под руководством З.Я.Косаковской и Л.А. Чернотанонского, в которой также сообщалось об открытии многостенных углеродных нанотрубок.

Существенного успеха в поиске специфических аллотропных модификаций углерода удалось добиться в 1993 г., когда двумя независимыми исследовательскими группами – С. Ииджимой и Т. Ичихаши (S. Iijima, T. Ichihashi, NEC, Япония) и Д. Бетюном с сотрудниками (Donald S. Bethune, IBM, США), практически одновременно было объявлено об открытии одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Особая важность этого открытия заключалась в специфических свойствах трубок, содержащих только один графитовый слой. Схожесть углеродных нанотрубок с фуллеренами была доказана обнаружением фуллереноподобных полусфер на концах нанотрубок. Это позволило определить минимальный диаметр ОСНТ, равный диаметру фуллерена C_{60} .

Обнаружение одностенных углеродных нанотрубок породило целый ряд работ, направленных на моделирование и предсказание их электронных и механических свойств. Наиболее неожиданным из подобных предсказаний стало утверждение о том, что углеродные нанотрубки могут демонстрировать как полупроводниковые, так и металлические свойства, в зависимости от вектора свертки графитового слоя (диаметра и хиральности ОСНТ). Предсказанное в 1992 г. изменение типа проводимости одностенных углеродных нанотрубок было экспериментально подтверждено лишь в 1998 г.

Помимо открытия одностенных нанотрубок в 1993 г. С. Ииджимой совместно с Б.М. Аджайяном была опубликована еще одна основополагающая работа, посвященная внедрению различных соединений во внутренний канал нанотрубок. В этой работе МСНТ выступали в качестве “молекулярных контейнеров” для свинца. Позднее эта идея была развита другими исследователями, разработавшими методы контролируемого заполнения нанотрубок самыми разнообразными кластерами и молекулярными соединениями.

Несмотря на успехи в исследовании одно- и многостенных нанотрубок, одной из основных нерешенных проблем оставалось создание методов синтеза НТ с узким распределением по диаметру и заранее заданным типом свертки графитового слоя. В 1996 г. Р. Смолли с сотрудниками зафиксировали образование пучков однородных “креслообразных” ОСНТ при лазерном испарении графита. Это, в свою очередь, позволило осуществить серию экспериментов по исследованию структурночувствительных электронных и механических свойств нанотрубок, что было невозможно ранее из-за неоднородности получаемого вещества.

Более поздние публикации рассматривают различные способы оптимизации синтеза нанотрубок, исследование их свойств и попытки создания наноустройств на их основе. Основные из них будут рассмотрены в последующих разделах.

2.4.1.2. Структура углеродных нанотрубок

Идеальную нанотрубку можно представить как свернутый в полый цилиндр графитовый лист. Подобная свертка графеновой плоскости не имеет ничего общего с механизмами роста нанотрубок и приводится лишь для пояснения их структуры. Как и в случае графита, каждый атом углерода связывается с тремя соседними атомами ковалентными связями в результате sp^2 -гибридизации. углы между связями равны 120° , а перпендикулярно графитовой плоскости располагаются p_z -орбитали, участвующие в слабых вандерваальсовых взаимодействиях. Кроме того, вследствие достаточно высокой кривизны графенового слоя связывание углеродных атомов необходимо рассматривать с учетом вклада sp^3 -гибридизации орбиталей.

Длина одностенной углеродной нанотрубки может составлять до нескольких десятков микрометров при диаметре 1–4 нм. Каждый конец такого цилиндра обычно замкнут половиной фуллереноподобной сферы, содержащей пентагональные фрагменты, а саму структуру нанотрубки можно представить как результат встраивания дополнительных углеродных “колец” в фуллерен C_{60} (рис. 2.4а). В силу этого минимальный диаметр ОСНТ, формируемых без внешнего пространственного ограничения, соответствует диаметру фуллерена C_{60} , замыкающего концы нанотрубки. Для таких нанотрубок возможны две конфигурации, указанные на рис. 2.4, – креслообразная и зигзагообразная (рис. 2.4б).

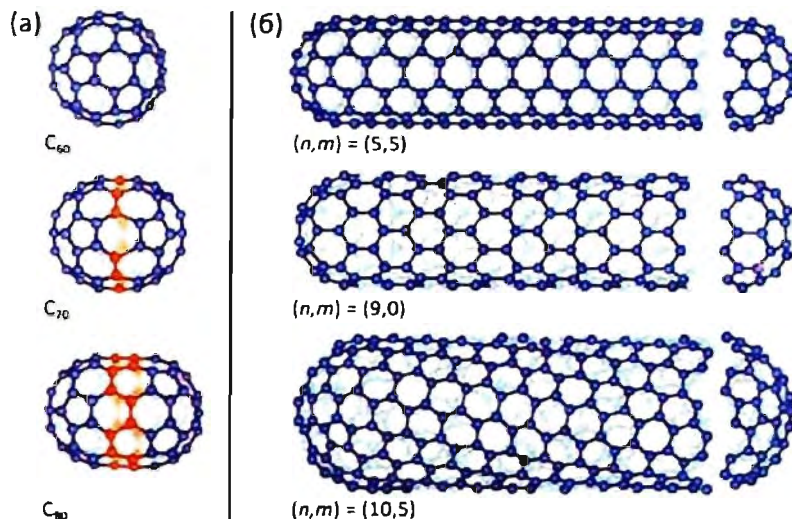


Рис. 2.4. Схема, иллюстрирующая структуру креслообразной нанотрубки минимального диаметра (5,5) как производную ряда фуллеренов C_{60} - C_{80} (а) и конфигурации ОСНТ с различными векторами свертки графенового слоя: креслообразная (5, 5), зигзагообразная (9, 0) и хиральная (10,5) (б)

При этом каждой конфигурации соответствует определенный вектор свертки графитового слоя, диаметр трубки и структура замыкающей полусферы. Для зигзагообразной конфигурации замыкающую полусферу можно получить “разрезанием” фуллерена C_{60} перпендикулярно оси 3-го порядка, а для креслообразной – перпендикулярно оси 5-го порядка (рис. 2.4а). Одна из первых предложенных классификаций нанотрубок основывалась именно на структуре замыкающей полусферы, однако впоследствии она была признана нецелесообразной в связи с неудобностью отображения несимметричных нанотрубок и структуры цилиндра в целом. На сегодняшний день наибольшее распространение получила классификация нанотрубок по вектору хиральности ОСНТ.

Вектор хиральности

Вектор хиральности можно наиболее просто определить, используя модель “свертки” графитового листа. В этом случае вектор хиральности нанотрубки тождественен вектору трансляции, соединяющему два атома углерода, попадающие в одну и ту же позицию при сворачивании графитового слоя. Таким образом модуль этого вектора точно соответствует длине окружности ОСНТ. Определив базис графитового слоя по векторам a_1 и a_2 (рис. 2.5), вектор хиральности можно представить суммой:

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (2.1)$$

где n и m – целые числа, называемые индексами хиральности (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Иллюстрация возможных векторов и индексов хиральности ОСНТ

Поскольку гексагональная решетка обладает осью симметрии 6-го порядка, то большинство сверток эквивалентны, а набор векторов хиральности, не приводимых по отношению друг к другу, лежит в 60° секторе графитового листа. Кроме того, ввиду несимметричности хиральных нанотрубок относительно длинной оси, возникает пространственная изомерия ОСНТ – каждому вектору свертки соответствует два зеркальных изомера (по аналогии с энантиомерами в органической химии, рис. 2.6.). Поскольку эти изомеры обладают одинаковой структурой и могут быть совмещены переворотом нанотрубки вдоль длинной оси (а соответствующие векторы хиральности симметричны относительно прямой $m = n$), для описания хиральностей нанотрубок используют 30° сектор графитового листа.

Хиральный угол θ определяется как угол между вектором хиральности C_h и направлением свертки зигзагообразной трубки ($\theta = 0$). Область возможных значений хирального угла соответствует $1/12$ плоскости графитового листа. Связь между индексами хиральности и углом θ определяется соотношением

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right]. \quad (2.2)$$

В зависимости от хирального угла различают следующие типы углеродных нанотрубок:

- $\theta = 0^\circ$, $C_h = (n, 0)$ (зигзагообразные);
- $\theta = 30^\circ$, $C_h = (n, n)$ (креслообразные);
- $0 < \theta < 30^\circ$, $C_h = (n, m)$ (хиральные нанотрубки).

Хиральный вектор полностью описывает бездефектную незамкнутую ОСНТ.

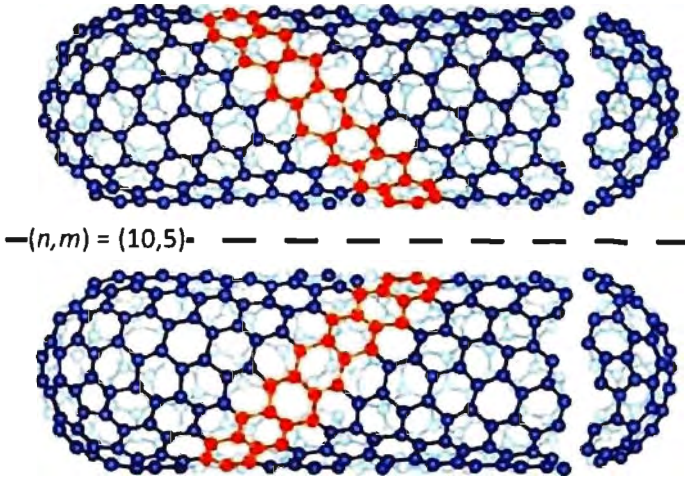


Рис. 2.6. Схема хиральных изомеров ОСНТ

Так, исходя из простейших геометрических соображений, диаметр нанотрубки рассчитывают по формуле

$$D = C_h / \pi = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}(m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi}, \quad (2.3)$$

где C_h – модуль вектора хиральности, а длина элементарной ячейки в направлении оси нанотрубки T выражается уравнением

$$T = \frac{\sqrt{3}C_h}{d_H} \quad (\text{если } n - m \neq 3kd_H) \quad \text{или} \quad (2.4)$$

$$T = \frac{\sqrt{3}C_h}{3d_H} \quad (\text{если } n - m = 3kd_H), \quad (2.5)$$

где d_H – наибольший общий делитель n и m , а k – целое число. Соответственно количество атомов углерода в элементарной ячейке

$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{d_H} \quad (\text{если } n - m \neq 3kd_H) \quad \text{или} \quad (2.6)$$

$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{3d_H} \quad (\text{если } n - m = 3kd_H). \quad (2.7)$$

Одностенные углеродные нанотрубки могут выступать в качестве элементарной единицы для построения многослойных углеродных нанотрубок. Таким образом любая МСНТ представляет собой набор вложенных друг в друга коаксиальных цилиндров различного диаметра, в качестве которых выступают одностенные углеродные нанотрубки.

Дефекты в нанотрубках



Рис. 2.7. Иллюстрация простейшего дефекта одностенной углеродной нанотрубки – пары пентагональный-гептагональный фрагмент, связывающей участки трубки с различной хиральностью

Как и в случае объемных кристаллических твердых тел, в углеродных нанотрубках возможно образование дефектов. Обычно они выражаются в виде нарушений гексагональности слоя: наиболее распространенными дефектами являются 5- и 7-членные углеродные циклы. Появление дефектов ОСНТ приводит к изменению вектора хиральности, изгибу трубки и даже изменению ее диаметра. Например, простейший дефект связывания углеродных атомов (пара пентагональный-гептагональный фрагмент) приводит к изгибу нанотрубки (от 0° до 15°), одновременно изменяя при этом тип структуры ОСНТ. Рис. 2.7 демонстрирует изменение вектора хиральности углеродной нанотрубки с (8,0) на (7,1), то есть переход от зигзагообразной конфигурации к хиральной, в области дефекта связывания. Наличие таких дефектов позволяет объяснить появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, получаемых при синтезе с применением некоторых катализаторов.

2.4.1.3. Многостенные нанотрубки

Согласно наиболее распространенной модели, многостенные углеродные нанотрубки представляют собой набор вложенных коаксиальных одностенных нанотрубок. Альтернативная модель построения МСНТ основывается на структуре типа “свиток” (рис. 2.8). Кроме того, возможны смешанные конфигурации, когда оба построения реализуются в одной нанотрубке (см. рис. 2.10).

В поддержку модели вложенных цилиндров свидетельствует равнос количество эквидистантно расположенных графитовых слоев, лежащих по разные стороны от центральной оси МСНТ, что установлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Были зафиксированы также многослойные нанотрубки с различной длиной внутренних и внешних цилиндров, что невозможно связать со “свиткообразной” моделью (рис. 2.9). Помимо этого существует и чисто химическое доказательство в пользу модели вложенных цилиндров:



Рис. 2.8. Модели структуры многостенных углеродных нанотрубок: “русская матрешка” (модель вложенных цилиндров) и “свиток”

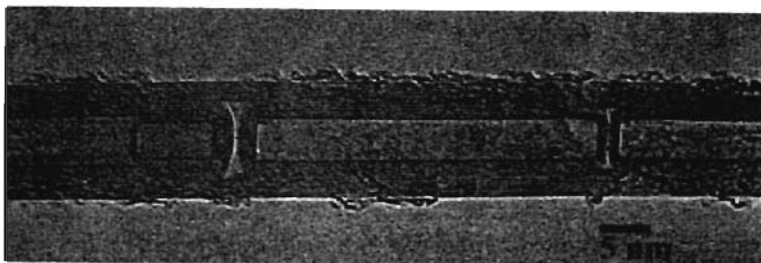


Рис. 2.9. Микрофотография многостенной углеродной нанотрубки, подтверждающая модель вложенных цилиндров

окисление нанотрубок происходит с концов (фуллереноподобных сфер), а не по всей длине МСНТ.

Тем не менее, по данным микроскопии высокого разрешения у многослойных нанотрубок наблюдаются серии разрывов (рис. 2.10), схожих с образованием краевых дислокаций, что указывает на свиткообразную структуру отдельных слоев трубки.

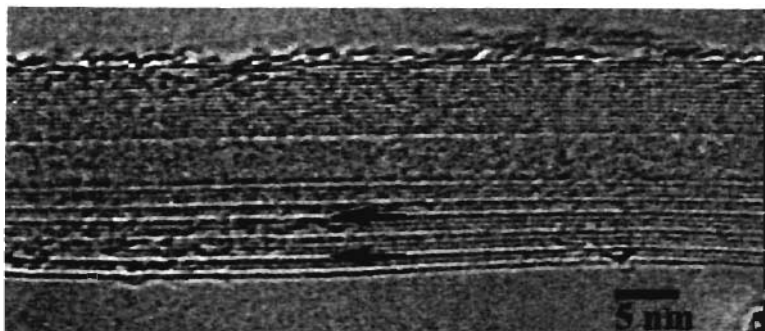


Рис. 2.10. Микрофотография МСНТ, иллюстрирующая свиткообразную структуру отдельных слоев нанотрубки. Стрелками указаны разрывы между графеновыми слоями

2.4.1.4. Механизмы роста нанотрубок

Поскольку свойства нанотрубок сильно зависят от структуры, которая в свою очередь определяется методикой синтеза, необходимо четко представлять механизм роста нанотрубок и особенности их образования в тех или иных внешних условиях. К сожалению, до сих пор не существует единой теории роста нанотрубок. Вместе с тем понимание процессов, происходящих при формировании тубулярной структуры, и возможность их контроля могут явиться ключевым моментом для развития методов направленного получения наноструктур и их практического применения в различных областях нанотехнологии.

Прежде чем перейти к рассмотрению механизмов роста нанотрубок, необходимо обратиться к предпосылкам образования замкнутых углеродных

сфер. Считается, что формирование фуллеренов может происходить по двум механизмам. Первый предполагает образование малых замкнутых кластеров (~ 30 атомов) с последующим присоединением углеродных атомов вплоть до образования стабильных наноструктур. При этом наибольшей активностью обладают сочленяющиеся тетра- и пентагональные фрагменты. В поддержку данной гипотезы свидетельствует структура фуллерена C_{60} , содержащего минимальное количество атомов углерода в замкнутом каркасе с "изолированными" пятичленными циклами (то есть с отсутствием пентагональных фрагментов, имеющих общие вершины или грани, см. рис. 2.4). Второй механизм формирования фуллеренов связан со стремлением минимизировать количество незамкнутых поверхностных связей на границе графенового слоя. Последнее ведет к искажению слоя и образованию фуллереноподобных структур посредством перераспределения 5-членных циклов. Этот механизм позволяет объяснить замыкание углеродных нанотрубок. В действительности, по-видимому, реализуются оба приведенных механизма.

Выводы о механизмах формирования нанотрубок часто основываются на экспериментальных наблюдениях структуры их окончаний. Были предложены модели, описывающие рост как открытых, так и замкнутых НТ.

Модель роста углеродных нанотрубок с замкнутыми концами предполагает присоединение газообразного углерода (в частности, димеров) к нанотрубке в области фуллереноподобных сфер. Избирательное присоединение атомов к концам нанотрубок оказывается возможным благодаря большей реакционной способности пентагональных фрагментов слоя. Таким образом, вытягивание нанотрубки происходит путем последовательного встраивания атомов углерода. В пользу этого свидетельствуют наблюдения роста фуллеренов с образованием более сложных наноструктур. Однако эта модель не объясняет существования многослойных углеродных нанотрубок ввиду невозможности одновременного роста внешних и внутренних оболочек. Кроме того, в данном случае формирование трубки кинетически лимитируется перераспределением пентагональных фрагментов (которое происходит весьма медленно).

Поскольку на данный момент не известны способы синтеза ОСНТ без использования катализатора, можно сделать вывод, что частицы металлов, по-видимому, оказывают решающую роль в формировании и росте нанотрубок. Следует отметить, что в отличие от многостенных нанотрубок, ОСНТ менее стабильны термодинамически, а их рост определяется кинетикой происходящих процессов, а не термодинамикой. К сожалению, прямых экспериментальных данных, позволяющих в точности определить роль атомов катализатора в процессе образования ОСНТ, не существует. Поэтому все модели каталитического роста являются теоретическими и, соответственно, имеют свои недостатки.

Предполагается, что карбиды переходных металлов выступают в роли центров кристаллизации. Так, при синтезе нанотрубок методом каталитиче-

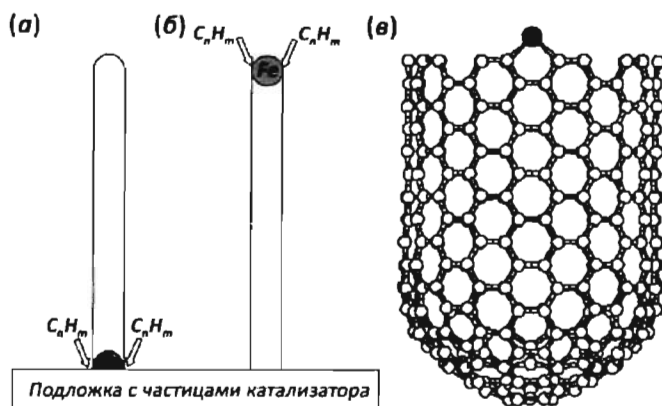


Рис. 2.11. Режимы роста нанотрубки: (а) рост от основания (base growth mode), (б) рост на окончании нанотрубки (tip growth mode), (в) модель достройки нанотрубки подвижным атомом катализатора (scooting growth)

ского разложения углеводородов из газовой фазы (метод химического осаждения из газовой фазы, более известный как CVD – chemical vapour deposition, см. разд. 2.4.2.5) происходит растворение полученного при крекинге углерода, а при насыщении им металла углерод осаждается из насыщенного раствора на поверхности частицы. При этом образование тубулярной структуры оказывается предпочтительным по сравнению с формированием плоского графитового слоя, ввиду меньшего количества нескомпенсированных поверхностных связей. В ходе дальнейшего протекания реакции (в зависимости от размера частиц и угла смачивания поверхности носителя катализатором) может наблюдаться два типа структур, соответствующих двум режимам роста нанотрубки (рис. 2.11). Первый (base growth mode, рис. 2.11а) предполагает закрепление частицы на поверхности носителя, в то время как разложение углеводородов происходит вблизи основания нанотрубки. Второй режим включает разложение прекурсоров на подвижной частице (tip growth mode, рис. 2.11б).

Другая модель предполагает, что рост нанотрубок происходит присоединением углерода непосредственно к краю растущей незамкнутой нанотрубки на частице катализатора (scooting growth, рис. 2.11в). Согласно термодинамическим расчетам атомы кобальта или никеля, координированные атомами углеродного слоя, имеют высокую подвижность вдоль края растущей нанотрубки. Иначе говоря, атомы катализатора могут перемещаться по краю ОСНТ, “помогая” адсорбированному углероду встраиваться в структуру каркаса. При присоединении атомов или малых кластеров углерода происходит формирование нового ряда гексагональных колец, причем структура в целом остается нестабильной, что способствует дальнейшему протеканию реакции присоединения. Рост в неравновесных условиях допускает возможность образования энергетически

невыгодных дефектов, таких, как 5- и 7-членные циклы, причем образование нескомпенсированных пентагональных фрагментов приводит в дальнейшем к формированию замыкающей сферы, а гептагональных – к изменению ориентации нанотрубки (изгиб), ее диаметра и вектора хиральности. В отличие от предыдущей модели, образование фуллереноподобной сферы на конце трубки означает полное прекращение роста. Подобное поведение во многом подтверждается данными электронной микроскопии.

Тем не менее и у последней модели также наблюдаются некоторые несоответствия с экспериментом. Так, скорость роста хиральных ОСНТ должна значительно превышать скорости образования зигзаго- или креслообразных трубок. Это связано с геликоидальной структурой хиральных нанотрубок, имеющих “ступеньки” на растущем конце, в то время как для роста более симметричных нанотрубок требуется зарождение нового слоя гексагонов. Несмотря на схожесть ситуации с ростом кристалла на винтовой дислокации, экспериментального подтверждения преимущественного роста хиральных углеродных нанотрубок пока не получено.

Механизмы роста многостенных нанотрубок

Рост многостенных углеродных нанотрубок может осуществляться только по последней из рассмотренных выше моделей. При этом формирование фуллереноподобной сферы на конце одной из нанотрубок, входящих в состав МСНТ, останавливает рост всех вложенных нанотрубок меньшего диаметра. В то же время, если рост многостенной нанотрубки происходит неравномерно и внешние слои опережают внутренние, то из-за

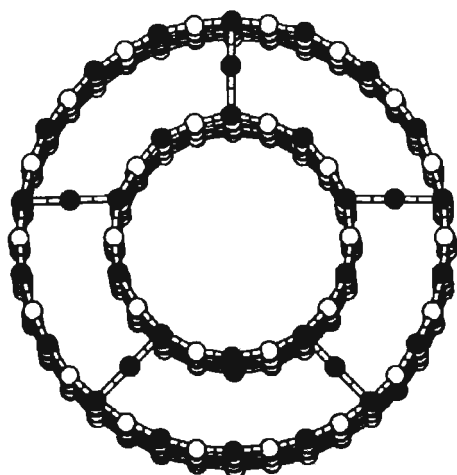


Рис. 2.12. Иллюстрация “мостиковых” атомов углерода, связывающих слои нанотрубки

недостатка атомов углерода вблизи края внутренних слоев также может происходить остановка роста вложенных нанотрубок и появление фуллереноподобных “шапок”. Таким образом, для формирования однородных по всей длине МСНТ необходимо четко соблюдать кинетический режим роста всех стенок трубки. Как показывает моделирование, близкое расположение открытых краев вызывает их взаимодействие вследствие наличия нескомпенсированных связей. Понижение энергии системы возможно благодаря появлению “мостиковых” углеродных атомов, связывающих два последовательно расположенных

слоя (рис. 2.12). Таким образом, на краю растущей трубки повышается координация атомов с 2 до 3 за счет связывания двух слоев, а не за счет образования пентагональных фрагментов, что в свою очередь приводит к дефектам трубки и даже прекращению ее роста.

Подтверждением подобного механизма роста является обнаружение полутороидальных окончаний углеродных нанотрубок (рис. 2.13).

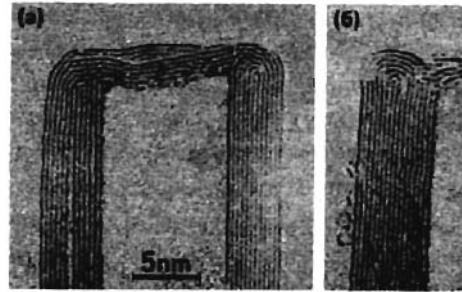


Рис. 2.13. Микрофотографии полутороидальных окончаний МСНТ

Для пояснения механизмов образования одностенных и многостенных углеродных нанотрубок в дальнейшем мы рассмотрим различные методы, используемые для их получения в настоящее время.

2.4.1.5. Синтез углеродных нанотрубок

Для направленного синтеза одностенных углеродных нанотрубок обычно используют катализаторы на основе металлов (Co, Ni, Fe, Y и т.д.) или их сплавов. Исследования показывают, что хиральность нанотрубок и распределение ОСНТ по диаметру зависят от состава и концентрации катализатора, температуры синтеза, скорости подачи источника углерода и многих других параметров, которые необходимо строго соблюдать в процессе синтеза, поскольку формирование тубулярной структуры во многом определяется адсорбцией атомов углерода на поверхности частицы катализатора.

Методы синтеза углеродных нанотрубок принято разделять на группы в зависимости от способа испарения углерода. В соответствии с такой классификацией выделяют методы термического распыления в дуговом разряде (с катализатором или без него), лазерное распыление, каталитический крекинг углеводородов и электролитический синтез. В пределах каждой группы возможно значительное изменение условий синтеза, в частности температуры и давления, типа катализатора и др., что позволяет оптимизировать выход нанотрубок и в широких пределах изменять структуру конечного продукта.

Термическое распыление

К этой группе относят дуговое испарение графита в инертной атмосфере, впервые использованное С. Ииджимой. В отличие от аналогичного метода синтеза фуллеренов, основанного на испарении углерода с контактирующих графитовых электродов (метод Кретчмера–Хафманна), метод получения нанотрубок использует небольшой (несколько миллиметров) зазор между

электродами. При подаче напряжения углерод испаряется с анода и частично конденсируется на более холодном катоде, образуя как аморфную сажу, так и углеродные нанотрубки. Формирование трубок происходит лишь в небольшой (центральной) части катода, тогда как богатая фуллеренами сажа на внутренних стенках камеры не содержит нанотрубок. Поэтому одним из основных параметров, определяющих выход нанотрубок, является диаметр катодного стержня: при его увеличении выход продукта возрастает. Обычно для синтеза НТ используют графитовые электроды при напряжении 15 – 25 В и токе в несколько десятков ампер. Необходимо отметить важность соблюдения токового режима горения дуги, поскольку превышение некоторого критического значения силы тока приводит к деструкции нанотрубок и к их переходу в сажу. Кроме того, известно, что наибольший выход углеродных нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дугового разряда.

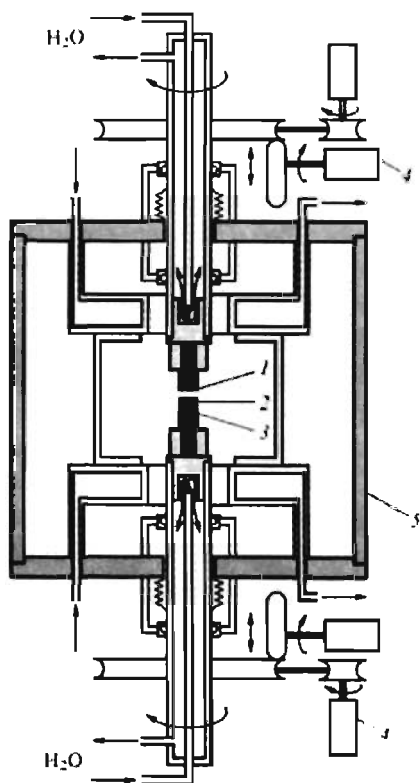


Рис. 2.14. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок: 1 – графитовый анод; 2 – осадок, содержащий нанотрубки; 3 – графитовый катод; 4 – устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5 – стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения

Схема установки для синтеза углеродных нанотрубок методом термического распыления в электрической дуге изображена на рис. 2.14. Основной проблемой электродугового синтеза является стабильность дуги, которую можно обеспечить, решив чисто инженерные задачи, такие, как эффективный отвод тепла от электродов и сохранение постоянного зазора между ними.

В зависимости от давления газа в камере и тока дугового разряда, этот метод позволяет получать как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки. В отсутствие катализатора дуговой разряд ведет к преимущественному образованию многостенных трубок длиной порядка 10 мкм и достаточно широким распределением по диаметру от 5 до 30 нм. Оптимальное давление буферного инертного газа (гелия) при синтезе МСНТ составляет ~ 500 Торр.

Использование катализаторов на основе наночастиц металлов (Co, Ni, Y и т.д.) позволяет использовать метод термического распыления в дуговом разряде для синтеза одностенных

углеродных нанотрубок. Именно этот метод был использован Д. Бетюном в 1993 г. для реализации первого синтеза ОСНТ с использованием кобальтового катализатора. При дуговом синтезе ОСНТ катализатор запрессовывают в специальное отверстие в аноде или напыляют на поверхность катода. В настоящее время дуговая технология получила широкое распространение для полупромышленного синтеза ОСНТ.

Обычно нанотрубки образуются в виде пучков диаметром до 50 мкм, связанных силами Ван-дер-Ваальса, между которыми располагается сажа, содержащая отдельные нанотрубки. Очистку углеродных нанотрубок производят как ультразвуковым диспергированием осадка (отделение нанотрубок друг от друга и частиц сажи), так и окислением (графитовые частицы обладают большей реакционной способностью, чем нанотрубки, и быстрее окисляются). Максимальный выход нанотрубок из прикатодной сажи составляет ~60 %.

Следует отметить, что получаемые дуговым распылением углеродные нанотрубки крайне неоднородны по вектору хиральности, а потому результаты физических исследований нередко не воспроизводятся ввиду сильной зависимости состава конечного продукта от условий горения дуги. Таким образом, получаемый материал не характеризует однозначно свойства отдельных нанотрубок с определенным строением, что ограничивает применение метода в исследовательских целях. К основным преимуществам метода электродугового синтеза следует отнести высокую кристалличность нанотрубок (и следовательно, их высокую прочность, см. разд. 3.4) и возможность одновременного получения нанотрубок в заметных количествах (несколько граммов/час).

Лазерное распыление

Для испарения графита можно использовать импульсное излучение лазера. Как и в случае газоразрядного испарения, лазер позволяет сконцентрировать энергию, достаточную для перевода графита в парообразное состояние. Обычно получаемые образцы представляют собой многослойные (4 – 24 слоя) нанотрубки длиной до 0,3 мкм, причем в отсутствие катализатора, как и в случае дугового испарения, однослойных нанотрубок не обнаруживают.

Катализатор вводят в качестве примеси в графит. Наибольшей каталитической активностью среди чистых металлов обладает никель, за которым следуют кобальт и платина. В случае биметаллических катализаторов выход углеродных нанотрубок значительно увеличивается (в 10 – 100 раз) и в некоторых случаях достигает до 50 % от общего количества испаренного углерода (катализаторы Co/Ni и Co/Pt). В отличие от дугового испарения лазерное распыление позволяет получать более качественные нанотрубки без наростов на внешней поверхности трубок.

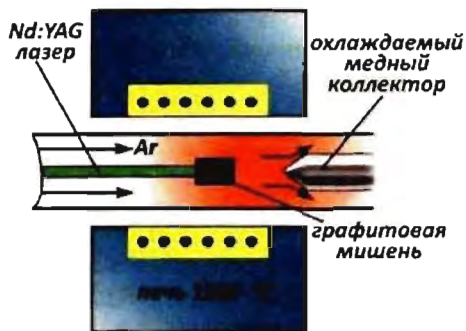


Рис. 2.15. Схема установки для получения нанотрубок методом лазерного распыления



Рис. 2.16. Пучки одностенных нанотрубок, полученные методом лазерного распыления

Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом лазерного распыления представлена на рис. 2.15. Графитовая мишень, содержащая ~0,5 ат. % смеси никеля и кобальта, нагретая до 1200 °С, подвергается воздействию импульсного лазерного излучения. Поток инертного газа, пропускаемый через трубчатую печь, в которой происходит рост нанотрубок, попадает затем на холодную поверхность, где и происходит их осаждение. Продукт представляет собой пучки плотноупакованных одностенных нанотрубок, связанных вандерваальсовыми взаимодействиями (рис. 2.16). Помимо нанотрубок, из газовой фазы осаждаются фуллерены, углеродные кластеры с заключенными в них частицами металла и аморфный углерод.

Крекинг углеводородов

В качестве источника углерода используют не только графит, но и легколетучие углеродсодержащие прекурсоры. Метод получения углеродных материалов (углеродных волокон и покрытий) путем разложения углеводородов был известен еще за 10 лет до открытия нанотрубок. Он основан на крекинге углеводородов в присутствии катализатора, причем конечным продуктом распада является атомарный углерод или малые углеродные кластеры, способные, как и в случае испаренного графита, организовываться в высокоупорядоченные наноструктуры. Схематически эксперимент по получению нанотрубок этим методом показан на рис. 2.17. В высокотемпературной трубчатой печи, разогретой до 600 – 1000 °С, размещают катализатор; в реактор из низкотемпературной печи подается газообразный углеводород, разлагающийся при этих температурах. Осаждение углерода и рост нанотрубок происходит на поверхности катализатора. Основными параметрами, влияющими на структуру и выход нанотрубок, являются состав углеводородного газа, катализатор и температурный режим. В качестве источника углерода обычно используют этилен или адетилен, а катализатором

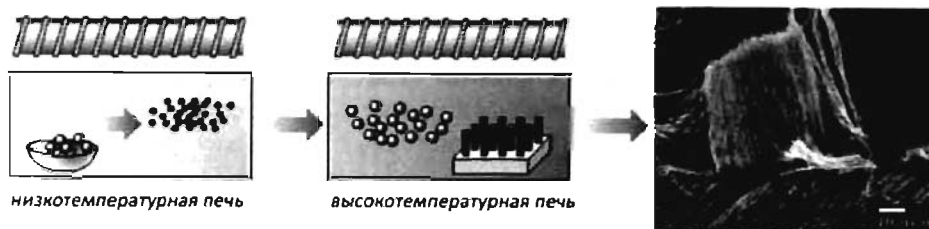


Рис. 2.17. Схема получения углеродных нанотрубок методом крекинга углеводородов

служат переходные металлы (железо, кобальт, никель), нанесенные на стандартные носители (например, оксид алюминия). Температура роста нанотрубок обычно составляет более $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поскольку рост нанотрубок связан с образованием твердого раствора углерода в металле или сплаве, подбор оптимального температурного режима производят, базируясь на двух- или трехкомпонентных фазовых диаграммах.

Существенным недостатком метода каталитического крекинга углеводородов является достаточно высокая (относительно метода дугового разряда) плотность дефектов в получаемых нанотрубках. В первую очередь это связано с низкими температурами роста, и, соответственно, недостатком энергии для полной рекристаллизации структуры.

В 2005 г. появилась работа, в которой с помощью метода химического разложения углеводородов в присутствии водяного пара удалось получить одностенные углеродные нанотрубки с крайне высоким выходом (99,98 %). В данном случае пары воды, подаваемые в небольших количествах в реактор, выступали в качестве окислителя слабосвязанных атомов углерода (то есть примесей аморфной сажи). Кроме того, участие окислителя позволило уменьшить количество дефектов в нанотрубках.

Электрохимический метод

Образование нанотрубок может происходить и без участия приповерхностной низкотемпературной плазмы или разложения газообразного прекурсора на поверхности катализатора. Например, многостенные углеродные нанотрубки удалось синтезировать электрохимическим методом. Для этого в полый графитовый электрод, заполненный электролитом (LiCl), помещали графитовый стержень (катод) и полученную систему нагревали до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ для увеличения электропроводности и пропускали ток $3 - 5\text{ A}$ в течение нескольких минут. Выход углеродных нанотрубок, получаемых этим методом, составляет $20 - 30\%$. Увеличение или уменьшение плотности тока ведет к образованию аморфного углерода, а малая продолжительность пропускания тока – к получению эндоздральных фуллеридов. Одностенные нанотрубки пока не удалось синтезировать электрохимическим методом.

2.4.1.6. Разделение ОСНТ

Методы разделения ОСНТ базируются на различиях их электронной структуры (см. разд. 2.4.1.7). Предложены и разработаны методы, использующие процессы электрофореза, пространственного разделения в электрическом поле, избирательного сжигания, химического разделения и т.д. Один из наиболее перспективных химических методов основан на различиях энергии связывания ОСНТ различной хиральности с поверхностно-активными веществами. Теоретические расчеты показывают, что энергия связи зигзагообразных нанотрубок с аминогруппой ПАВ (этиламина) на 0,4 эВ ниже энергии связи креслообразных ОСНТ того же диаметра (рис. 2.18). Этого достаточно для их разделения. Так, связь функциональной группы ПАВ с зигзагообразной нанотрубкой разрывается при более низких температурах, чем аналогичная связь с креслообразной ОСНТ. Поэтому при нагревании коллоидного раствора нанотрубок в оболочке аминсодержащих поверхностно-активных веществ зигзагообразные ОСНТ выпадают в осадок, тогда как креслообразные остаются в растворе.

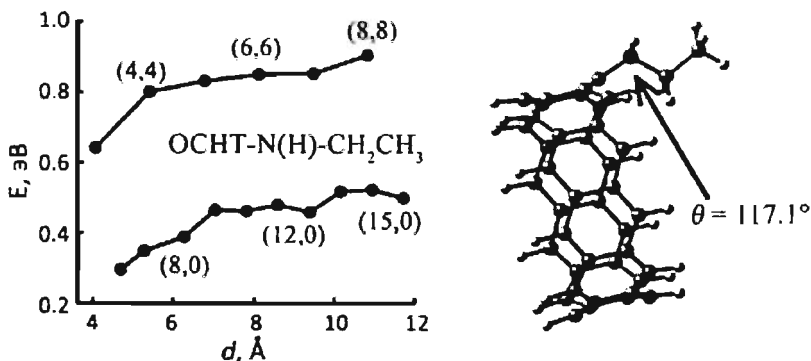


Рис. 2.18. Расчет энергии взаимодействия одностенных углеродных нанотрубок различной хиральности с этиламином

2.4.1.7. Физические свойства углеродных нанотрубок

Уникальные физические свойства углеродных нанотрубок определяются не только их необычной структурой, но и практически полным отсутствием структурных дефектов. Значения наиболее интересных физических параметров нанотрубок приведены в табл. 2.1. Среди них выделяется высокая механическая прочность. Так, модуль упругости и предел прочности на разрыв у отдельной нанотрубки более чем на порядок превосходит аналогичные значения для высокопрочной стали. С появлением нанотрубок NASA разработал проект по созданию космического лифта (лифта, соединяющего Землю со спутником, находящимся на геостационарной орбите) на основе жгута из нанотрубок (рис. 2.19). Интересно, что идея создания космического лифта

Табл. 2.1. Некоторые физические характеристики углеродных нанотрубок.

Модуль упругости Юнга		1,0 – 1,4 ТПа
Предел прочности на разрыв		30 – 100 ГПа
Теплопроводность вдоль нанотрубки		~6600 Вт/(м·К)
Электро- сопротивление	Отдельные ОСНТ металлического типа	$3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см при 300 К
	Волокна из нанотрубок	10^{-4} Ом·см при 300 К
Максимальная плотность тока		$10^7 - 10^9$ А/см ²
Удельная поверхность открытых ОСНТ		> 1000 м ² /г

была предложена К. Э. Циолковским еще в 1895 г., когда он впервые увидел Эйфелеву башню в Париже. Для реализации такого лифта необходимо создать чрезвычайно прочный канат, способный выдержать свой вес при длине в сотни километров. Согласно расчетам жгут из идеальных одностенных нанотрубок сможет выдержать свой вес при диаметре всего в несколько сантиметров. При этом огромное значение имеет и достаточно низкая плотность нанотрубок (в 6 раз ниже плотности стали). Уже сегодня изготовление таких жгутов не является невыполнимой задачей и может производиться в достаточных для постройки такого лифта масштабах. Механические свойства нанотрубок подробно рассмотрены в разделе 3.3.8.

С другой стороны, волокна из нанотрубок являются рекордсменом электропроводности при комнатной температуре и недалеко от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, одномерная структура трубки в сочетании с высокой электронной проводимостью обусловила возможность их применения в качестве электронных эмиттеров.

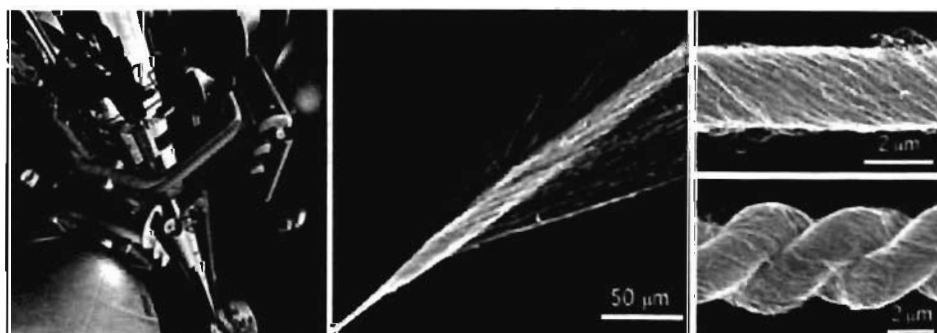


Рис. 2.19. Иллюстрация космического лифта и электронные микрофотографии жгутов углеродных нанотрубок

Электронные свойства углеродных нанотрубок

Как уже отмечалось ранее, электронные свойства бездефектных ОСНТ очень чувствительны к их геометрической структуре и полностью определяются вектором хиральности нанотрубки. Несмотря на то, что графит представляет собой полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны, нанотрубки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. В соответствии с теоретическими расчетами наблюдается закономерное изменение электронной структуры в зависимости от диаметра нанотрубки и направления вектора хиральности (рис. 2.20). Так, например, все «креслообразные» нанотрубки обладают металлическим типом проводимости, а зигзагообразные трубки с вектором хиральности $(n,0)$ – металлическим при $n = 3k$ (где k – целое число) и полупроводниковым при $n \neq 3k$. В целом для ассиметричных нанотрубок с любым вектором хиральности металлический тип проводимости проявляется при $n = m$. При $n - m = 3k$ нанотрубки являются полупроводником с малой шириной запрещенной зоны (узкощелевые полупроводники), при всех остальных наборах m и n – широкозонными полупроводниками. На рис. 2.21 приведены результаты теоретических расчетов плотности состояний для нанотрубок различной хиральности, иллюстрирующие зависимость электронной структуры ОСНТ от вектора свертки.

Сегодня целый ряд исследований посвящен измерению проводимости пучков углеродных нанотрубок или отдельных ОСНТ. Впервые исследование проводимости пучка, состоящего из 100 одностенных углеродных нанотрубок, было проведено А. Тессом и соавторами в 1996 г. Электросопротивление пучка, измеренное четырехконтактным методом с помощью специально разра-



Рис. 2.20. Зависимость электронной структуры нанотрубок от вектора хиральности ОСНТ

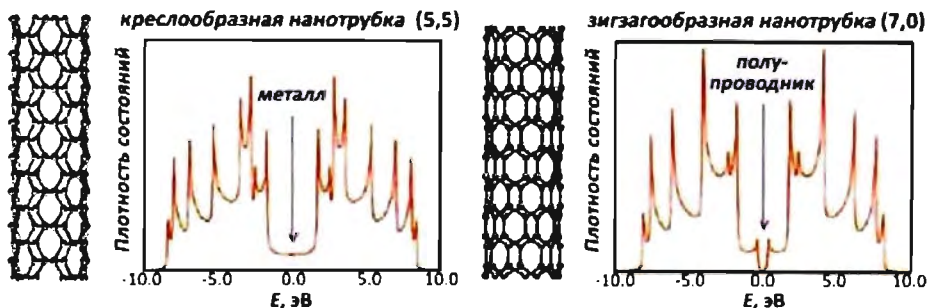


Рис. 2.21. Электронная структура металлической (5,5) и полупроводниковой (7,0) нанотрубки

ботанного манипулятора, составило $(0,34 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ Ом·см при 300 К. Таким образом, ОСНТ оказались самыми высокопроводящими углеродными волокнами, известными на сегодняшний день в мире. Годом позднее П.Г. Коллинз измерил вольтамперные характеристики (ВАХ) пучка ОСНТ диаметром 20 нм, используя зонд сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) в качестве электрода. ВАХ пучков ОСНТ различной длины позволили рассчитать удельное сопротивление единичной нанотрубки, которое составило величину порядка 10^{-2} Ом·см (рис. 2.22). СТМ была также использована для определения максимальной плотности тока, пропускаемого единичной нанотрубкой без разрушения. По данным большинства авторов она составляет 10^7 - 10^{10} А/см².

В последние годы появился ряд работ, посвященных измерению проводимости единичных одностенных углеродных нанотрубок. Согласно большинству измерений, удельное сопротивление отдельных металлических ОСНТ варьируется в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см. К сожалению, лишь в немногих случаях оказывается возможным однозначно соотнести получаемые характеристики с хиральностью нанотрубок. Так, были получены вольтамперные характеристики

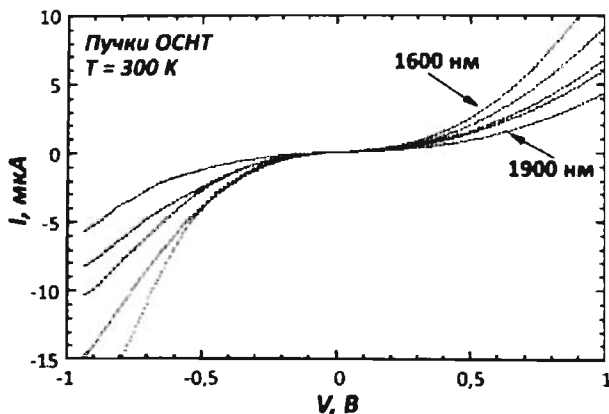


Рис. 2.22. Вольтамперные характеристики пучков ОСНТ различной длины

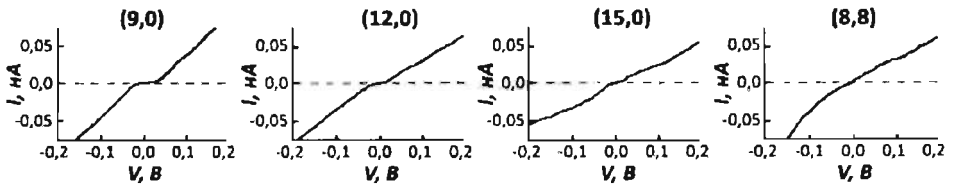


Рис. 2.23. Вольтамперные характеристики единичных ОСНТ различной хиральности (9,0), (12,0), (15,0), (8,8)

единичных ОСНТ различной хиральности (9,0), (12,0), (15,0), (8,8) (рис. 2.23). Согласно результатам измерений “металлические” зигзагообразные нанотрубки также характеризуются наличием энергетического зазора ($<0,1$ эВ) между зонами, а следовательно, являются узкощелевыми полупроводниками. При этом ширина зазора заметно уменьшается с увеличением диаметра трубки.

Интересно отметить, что контролируемое изменение вектора хиральности в пределах одной нанотрубки позволяет создать контакт «металл-полупроводник» или «полупроводник-полупроводник», то есть непосредственно сформировать диод на основе единичной нанотрубки. Применение нанотрубок в качестве элементов микроэлектроники подробнее рассмотрено в разделе 6.2.3.

2.4.1.8. Интеркалированные нанотрубки

Сложность выделения нанотрубок определенной хиральности обуславливает необходимость разработки методов направленного изменения их электронной структуры. Особый интерес представляет модификация свойств ОСНТ и МСНТ путем внедрения различных веществ во внутренние каналы нанотрубок. Вопрос заполнения нанотрубок непосредственно связан с капиллярными эффектами. Как было показано теоретически, а впоследствии доказано и экспериментально на примере интеркаляции свинца из расплава, капиллярные эффекты проявляют себя и в нанометровом диапазоне. Однако далеко не все вещества можно внедрить внутрь нанотрубок путем капиллярной адсорбции. Кроме того, как правило, наблюдается лишь частичное заполнение нанотрубок (в опыте со свинцом заполняемость составила не более 1%). Экспериментально было показано, что только вещества с поверхностным натяжением менее $200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ способны из расплава внедряться в нанотрубки. Внедрение вещества в нанотрубки можно улучшить путем увеличения давления или использования растворителя с меньшим поверхностным натяжением. Однако во всех случаях пропитке образца предшествует дополнительная обработка, направленная на открытие концов нанотрубок.

Хорошей иллюстрацией капиллярных эффектов в нанотрубках может служить внедрение галлия во внутренний канал МСНТ. Частично заполненную трубку диаметром ~ 50 нм подвергали обратимому циклу «охлаждение-нагревание» в вакууме (рис. 2.24). Повышение уровня галлия в нанотрубке (по аналогии с

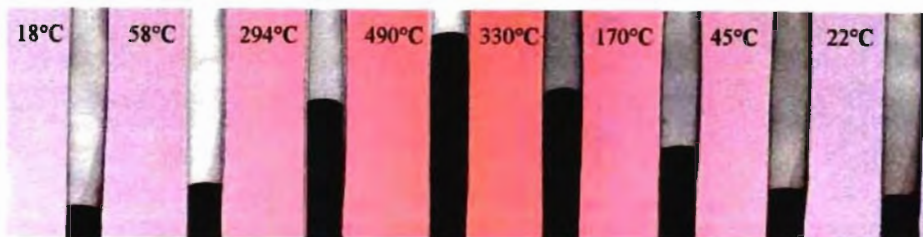


Рис. 2.24. Высокотемпературный нанотермометр на основе нанотрубки, заполненной галлием

обычным термометром) иллюстрирует не только высокий угол смачивания нанотрубки галлием, но и малый коэффициент термического расширения трубки.

Некоторые металлы могут быть внедрены в нанотрубки еще на стадии образования структуры в процессе каталитического роста. Однако этот метод имеет существенный недостаток, выражающийся в неравномерном заполнении трубки, а также в образовании широкого спектра соединений внутри трубки, в том числе карбидов различного состава.

Синтез нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок путем их заполнения проводящими, оптически активными или магнитными веществами позволяет создавать новый класс наноразмерных материалов и наноструктур, которые могут служить активными элементами электронных устройств и цепей (рис. 2.25).

Внедрение вещества, у которого энергия Ферми лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π -сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, приводит к изменению ее электронных свойств. Так, интеркаляция во внутренний канал ОСНТ металла с высокой плотностью свободных электронов приведет к повышению уровня Ферми, а интеркаляция полупроводникового материала, наоборот, к его снижению. Следует отметить, что внедрение функциональных материалов (магнитных металлов, полупроводников) позволяет не только контролируемо изменять электронные свойства углеродных нанотрубок, но и управлять проводимостью таких наноструктур с помощью внешнего воздействия (магнитного поля, освещения). Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала

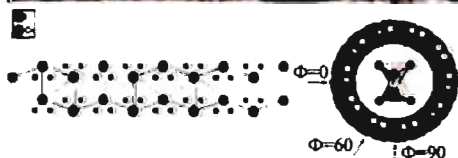
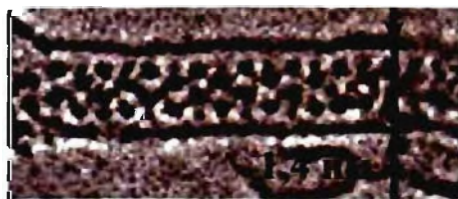


Рис. 2.25. Микрофотография высокого разрешения одностенной углеродной нанотрубки, заполненной нанокристаллом CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при $\Phi=0^\circ$

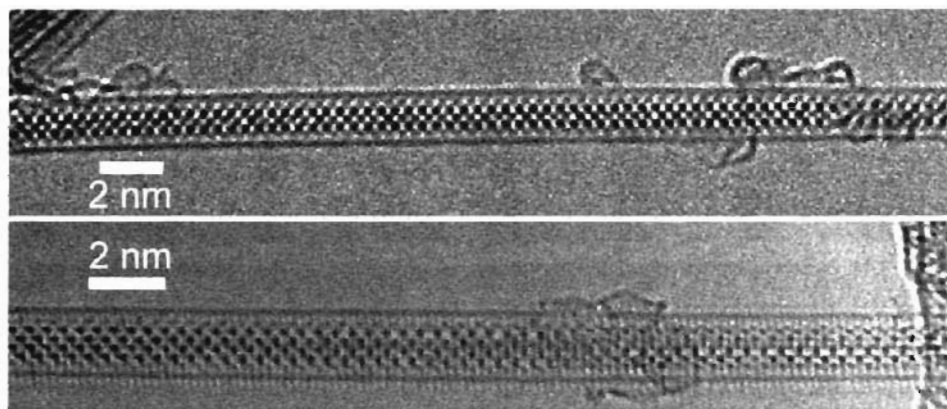


Рис. 2.26. Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенных углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами $\text{PbTe}_x\text{I}_{2-2x}$

ОСНТ (1,0 – 1,4 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией. В настоящее время удалось произвести заполнение ОСНТ диаметром 1 – 1,4 нм одномерными полупроводниковыми (CuI , CuBr , AgI , AgBr , CdS , ZnSe , $\text{PbTe}_x\text{I}_{2-2x}$ и т.д.) и магнитными (Fe , Co , Ni , BiMn) нанокристаллами (рис. 2.26). Оказалось, что электронные свойства нанокомпозитов определяются обобщенной электронной плотностью ОСНТ и одномерного кристалла.

Полученные нанокомпозиты могут быть использованы как основные элементы наноэлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить повышению прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также применяться для армирования полимеров.

2.4.2. Неорганические тубулярные структуры

Открытие углеродных нанотрубок породило закономерный вопрос – возможно ли образование аналогичных тубулярных наноструктур с использованием других химических элементов или их соединений? Помимо экспериментального поиска подобных веществ проводились и теоретические работы, оценивающие стабильность тех или иных соединений в форме нанотрубок. При расчетах преимущественно рассматривались графитоподобные фазы, т.е. фазы, способные образовывать квазидвумерные структуры – слоистые соединения, у которых связи в пределах одного слоя являются ковалентными (сильное взаимодействие), а связи между слоями – ван-дер-ваальсовыми или электростатическими (слабое взаимодействие). Предполагалось, что соединения с подобной структурой при определенных условиях могут образовывать трубки нанометрового размера. Первыми после углеродных нанотрубок были обнаружены многостенные нано-

трубки дисульфида молибдена MoS_2 , образующиеся при росте пленок этого соединения на кварцевой подложке (см. работы R. Tenpe). Как и графит, дисульфид молибдена обладает вышеперечисленными качествами: MoS_2 имеет слоистую кристаллическую структуру с ковалентными связями в пределах слоя и вандерваальсовыми межслоевыми взаимодействиями. Аналогичную структуру имеют многие дихалькогениды переходных элементов, и для них действительно были обнаружены устойчивые тубулярные наноструктуры состава MX_2 , где M – Mo, W, Ta, Ti и др., а X – O, S или Se (рис. 2.27а). Помимо

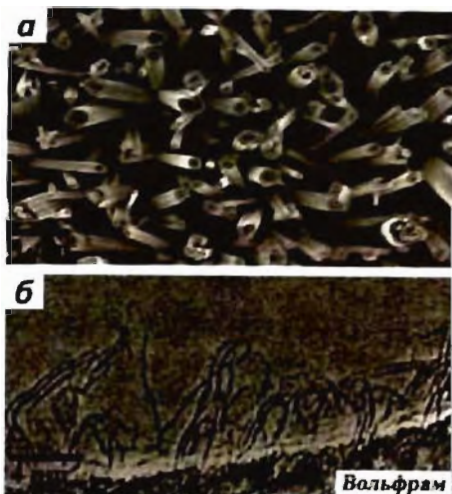


Рис. 2.27. Нанотрубки WO_3 (а) и BN (б)

оксидов и халькогенидов сходное с графитовыми плоскостями строение имеют гексагональные фазы BN, BC_x и $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$, для которых также были синтезированы тубулярные наноструктуры (рис. 2.27б). За последние несколько лет круг веществ, образующих полые одномерные наноструктуры, существенно расширился. Были синтезированы нанотрубки на основе оксидов неметаллов и переходных металлов, в том числе не имеющих слоистой структуры в объемном состоянии (например, SiO_2 , TiO_2). Это в свою очередь существенно расширило направления поиска материалов при создании тубулярных структур.

2.4.2.1. Подходы к синтезу неорганических нанотрубок

Несмотря на огромное разнообразие веществ, способных к образованию нанотрубок, на данный момент выявлены некоторые общие закономерности их роста.

Для соединений, способных образовывать слоистые структуры, направленный рост нанотрубок обусловлен малой активностью внешней поверхности из-за формирования по ней исключительно вандерваальсовых связей. Напротив, край растущей нанотрубки обладает высокой реакционной способностью, обусловленной наличием нескомпенсированных связей. В то же время подобные рассуждения не объясняют преимущественное формирование тубулярных структур в процессе синтеза по сравнению с объемными слоистыми модификациями. По-видимому, большую роль в формировании полых неорганических структур играет температура, позволяющая преодолеть некоторый энергетический барьер, связанный с изгибом слоя и возникающих вследствие этого напряжений. Дальнейшее замыкание изогнутого слоя в нанотрубку и

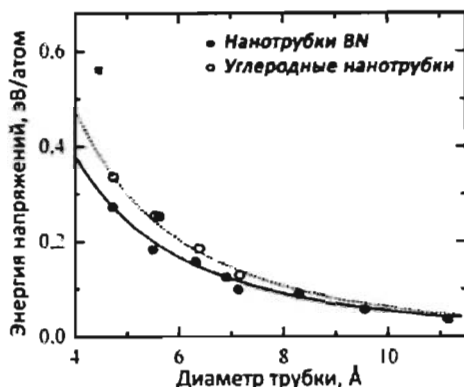


Рис. 2.28. Энергия “сворачивания” листа графита и BN в нанотрубку

формирование полой протяженной структуры идет самопроизвольно.

Наиболее сходные с углеродом условия формирования имеют неорганические нанотрубки на основе графитоподобных структур. Среди них выделяется нитрид бора – изоструктурный аналог графита. Как и сам графит, он образует слои с гексагональным упорядочением атомов. Было показано, что, подобно углеродным, BN-нанотрубки имеют узкое распределение по диаметру и могут быть получены в виде многослойных трубок с контролируемым количеством

слоев. Кроме того, расчеты энергии, требуемой для “сворачивания” нанотрубок различного диаметра, показывают, что формирование тубулярных структур для BN несколько более выгодно, чем для графита (рис. 2.28).

Несколько другой механизм роста тубуленов был предложен для веществ с несимметричными структурными ячейками. Так, при формировании полых вискероов каолинита, содержащего в качестве структурных единиц как тетраэдры SiO_2 , так и октаэдры Al_2O_3 , тетраэдры могут располагаться по внутреннему периметру, а октаэдры – формировать внешнюю поверхность, в связи с чем подобная структура будет иметь минимальную напряженность.

2.4.2.2. Синтез неорганических нанотрубок

В связи с огромным разнообразием материалов, формирующих тубулярные наноструктуры, существует множество методов их получения, достаточно сильно различающихся даже для схожих по структуре и химическому составу веществ.

Впервые неорганические нанотрубки (дихалькогениды металлов) были обнаружены при синтезе крупнокристаллических слоистых халькогенидов методом химического транспорта через газовую фазу. Было показано, что в результате переноса вещества в холодной части ампулы помимо других фаз образуются нанотрубки различного диаметра (до 1 мкм).

Как и в случае роста нанонитей, формирование тубулярной структуры может быть задано введением темплата. Так, большинство поверхностно-активных веществ при определенных условиях способны образовывать цилиндрические мицеллы одинакового радиуса, которые могут быть использованы как шаблон при синтезе нанотрубок. Присоединение к внешней поверхности подобной мицеллы атомов или молекул формирует фазу, повторяющую форму мицеллы. Обычно в качестве прекурсора используют металлоорганические соединения и

подвергают их гидролизу в смеси с ПАВ. После удаления темплата, например, в результате отжига, получают полые цилиндры. Этот метод используют для получения нанотрубок из оксидов металла, в том числе и не имеющих слоистой структуры. Помимо мицелл ПАВ в качестве темплата могут выступать пористые материалы, например, пористый оксид алюминия, биологические молекулы (вирусы и ДНК), а также углеродные нанотрубки.

Кроме того, возможны и чисто химические методы. Так, термическое разложение тиомолибдата аммония приводит к формированию трубок за счет роста слоев вокруг ядра $\alpha\text{-MoS}_2$, образующегося на первой стадии синтеза. Многие слоистые вещества достаточно легко образуют “свиткообразные” неорганические наноструктуры. Например, непосредственный гидролиз GaCl_3 , InCl_3 , AlCl_3 и некоторых других соединений с применением ультразвука (для предотвращения слипания слоев) приводит к формированию свитков оксигидроксидов металлов, MOOH , характеризующихся типичной тубулярной структурой.

2.5. Двумерные наноструктуры

В этом разделе мы рассмотрим двумерные наноструктуры, к которым традиционно относят тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. В отличие от большинства наносистем, двумерные наноструктуры уже давно находят фактическое применение в самых различных направлениях. Они широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и наноэлектронике. Ввиду столь широкого распространения в совершенно различных областях технологии, создание единого подхода к получению двумерных наноструктур оказывается попросту невозможным. В каждом конкретном случае необходимо подбирать оптимальную технологию в зависимости от природы получаемого материала (металл, полупроводник, диэлектрик, магнетик), требований, предъявляемых к покрытию (кристалличность, гладкость поверхности пленки, размер частиц), а также от возможностей и степени развития данного метода (скорость процесса, стоимость прекурсоров, чистота материала, однородность и возможность получения покрытий большой площади или, наоборот, точность воспроизведения мелких деталей структуры).

Методы получения тонких пленок можно условно разделить на две большие группы: осаждение из газовой или из жидкой фазы. Методы осаждения из газовой фазы часто подразделяют на физические и химические. Для физических методов характерно использование источника частиц (атомов, ионов или кластеров), при воздействии на который происходит их испарение с

Таблица 2.2. Методы осаждения тонких пленок.

Метод	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Распыление	Импульсное лазерное осаждение	CVD
Тип воздействия	термическое	изменение импульса при столкновениях	термическое	химическое разложение
Скорость осаждения	изменяемая 0,1 – 750000 Å/мин	низкая, (исключая чист. металлы)	средняя	средняя, до 250 нм/мин
Осаждающиеся частицы и их энергия	атомы и ионы, 0,1 – 0,5 эВ	атомы и ионы или кластеры, 1 – 100 эВ	атомы и ионы или кластеры, 0,1 – 100 эВ	молекулы, низкая энергия (~0,1 эВ), возможно увеличение при возбуждении плазмой
Осаждение а) на объект сложной формы б) в закрытую с одной стороны пору	плохое	неоднородность толщины	плохое	хорошее
	плохое	плохое	плохое	ограниченное
Возможная площадь покрытия	большая	большая	ограниченная	большая

последующей диффузией (и, возможно, частичной конденсацией) в вакууме и осаждением на подложку. Химические методы обычно используют процессы испарения молекулярных прекурсоров, при разложении которых происходит формирование требуемого материала на подложке. В таблице 2.2 приведены основные характеристики методов, используемых для получения пленок толщиной менее 100 нм. Кроме того, некоторые из них оказываются применимы для получения двумерных массивов наночастиц.

2.5.1. Осаждение пленок из газовой фазы

Возможность получения пленок из газовой фазы определяется фазовым равновесием в системе и кинетикой гетерофазных процессов. Изучение кинетики и термодинамики процессов, происходящих на границе раздела «твердое тело – газ», является ключевым моментом на пути к формированию тонких пленок заданной структуры и состава.

2.5.1.1. Кинетика и термодинамика процессов роста пленок

Важнейшим управляющим параметром системы при осаждении пленок из газовой фазы является давление компонентов. Точность контроля давления и минимальное остаточное давление посторонних газов определяют распределение осаждаемых частиц по энергиям и, следовательно, однородность формируемой пленки. Однако значительное остаточное давление в системе негативно сказывается на гомогенности пленки вследствие изменения длины свободного пробега расплывших с мишени атомов при столкновениях с посторонними частицами. Кроме того, посторонние атомы могут взаимодействовать с поверхностью подложки или пленки и встраиваться в их структуру.

Рассмотрим кинетику процессов в системе частиц, скорости которых подчиняются распределению Максвелла. Исключив силы взаимодействия между атомами, получим выражение для длины свободного пробега, λ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi N} d^2}, \quad (2.8)$$

где d – диаметр молекулы, N – концентрация газа. Для идеального газа с $N = p/k_B$, где k_B – константа Больцмана, имеем

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} p d^2}. \quad (2.9)$$

Оценка длины свободного пробега молекул азота при давлении $0,5 \cdot 10^{-3}$ мбар дает значение около 20 см, что соответствует расстоянию от источника до подложки в большинстве лабораторных установок. Таким образом, условие глубокого вакуума не является критичным для однородного осаждения тонких пленок. С другой стороны, число столкновений молекул посторонних газов с подложкой определяет чистоту формируемой пленки, а следовательно, налагает более строгие ограничения на максимальное остаточное давление. Число загрязняющих атомов или молекул однозначно связано с парциальным давлением компонента p_i соотношением

$$N_i = p_i \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B m_i T}}, \quad (2.10)$$

где m_i – атомная или молекулярная масса. Расчетные значения λ и N_i для различных остаточных давлений азота приведены в таблице 2.3. При условии полного осаждения загрязняющих частиц на подложку скорость внедрения в условиях достаточно плохого вакуума может достигать значений, сравнимых со скоростью роста эпитаксиальных пленок (единиц Å/с, табл. 2.3). Следовательно, для получения чистых пленок может оказаться необходим сверхвысокий вакуум ($\sim 10^{-9}$ мбар).

Таблица 2.3. Расчет параметров осаждения для различных давлений азота при 25°C.

Р, мбар	Длина свободного пробега, см	Число столкновений между молекулами в секунду	Число молекул, закрепляющихся на поверхности, 1/см ² ·с	Расчетная скорость осаждения, Å/с
10 ⁰	6,8·10 ⁻³	6,7·10 ⁶	2,8·10 ²⁰	3,3·10 ⁵
10 ⁻³	6,8·10 ⁰	6,7·10 ³	2,8·10 ¹⁷	3,3·10 ²
10 ⁻⁶	6,8·10 ³	6,7·10 ⁰	2,8·10 ¹⁴	3,3·10 ⁻¹
10 ⁻⁹	6,8·10 ⁶	6,7·10 ⁻³	2,8·10 ¹¹	3,3·10 ⁻⁴

Длина свободного пробега атомов или молекул становится особенно важной при формировании из газовой фазы сложных иерархических структур в микрометровом и нанометровом диапазоне (например, на искусственном рельефе подложки). Такие структуры находят все большее применение в связи с развитием литографических методов и дальнейшей миниатюризацией электронных устройств. В этом случае длина свободного пробега осаждаемых частиц оказывается намного больше характерных размеров рельефа, то есть внутри канавок практически отсутствуют межмолекулярные столкновения, а траектория частиц описывается отражением потока от внутренних поверхностей. В этом случае большую роль начинают играть затенение рельефа и шероховатость подложки, и получение однородных пленок становится практически невозможным без предварительного моделирования газовой динамики по методу Монте-Карло.

Другим важным фактором, определяющим возможность формирования пленок заданного состава, являются фазовые соотношения в системе. Как правило, в справочной литературе приведены фазовые диаграммы при атмосферном давлении, однако в условиях высокого или сверхвысокого вакуума, в которых зачастую проводят осаждение пленок, может наблюдаться совершенно другая картина. Так как равновесное давление газов над многими твердыми веществами нередко достаточно велико ($\gg 10^{-9}$ мбар) и значительно возрастает с повышением температуры, то в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-9} мбар) жидкая фаза может полностью отсутствовать на фазовой диаграмме, а переход вещества в газообразное состояние осуществляется непосредственно сублимацией твердой фазы.

Таким образом, равновесное давление насыщенных паров и связанная с ним скорость испарения компонента являются важными термодинамическими характеристиками системы. Осаждение пленок заданного состава часто осложняется химическими взаимодействиями компонентов (также зависимыми от парциальных давлений), равновесие которых опять же определяется внешним давлением. Большую роль может играть остаточный кислород воздуха, поскольку летучесть оксидов обычно существенно ниже летучести чистых металлов, а поверхность подложки может быть подвержена окислению, нарушающему

условия эпитаксиального роста. Следовательно, оптимизация параметров осаждения однородных пленок требует тщательного исследования химических и фазовых равновесий в каждом конкретном случае.

2.5.1.2. Механизмы роста пленок

Механизм роста пленок зависит от условий роста, природы наносимого вещества, материала и структуры подложки (монокристаллическая, поликристаллическая, текстурированная, аморфная), а также метода получения. Тонкие пленки, в целом, разделяют на эпитаксиальные и неэпитаксиальные. В случае эпитаксиального роста кристаллическая решетка пленки является как бы продолжением кристаллической решетки подложки. При небольшом несоответствии параметров ячеек может наблюдаться формирование дислокаций несоответствия на границе «пленка-подложка», а также образование островковых структур (так называемых квантовых точек), которые будут рассмотрены несколько позже. Однако эпитаксиальный рост может наблюдаться и тогда, когда параметры ячеек сильно отличаются или пространственная группа материала пленки отлична от пространственной группы подложки. В этом случае элементарные ячейки пленки и подложки должны иметь такую взаимную ориентацию, чтобы было возможно «срастание» кристаллических решеток. Мы остановимся только на простейших моделях эпитаксиального роста на поверхности монокристаллов.

Рост пленки из газовой фазы начинается в областях поверхности подложки, которые наиболее выгодны с энергетической точки зрения. Даже чистые и хорошо отполированные поверхности монокристаллов содержат дефекты, которые схематично представлены на рис. 2.29. Как правило, в структуре поверхности можно выделить террасы, ступени и выступы, расположение которых соответствует определенному кристаллографическому направлению. На поверхности террас могут осажаться отдельные атомы, которые путем поверхностной диффузии стремятся занять место в выступе или на ступени, так как эти позиции более выгодны энергетически. Если поверхностная диффузия затруднена, например, из-за низкой температуры, то осаждающиеся атомы могут образовывать на

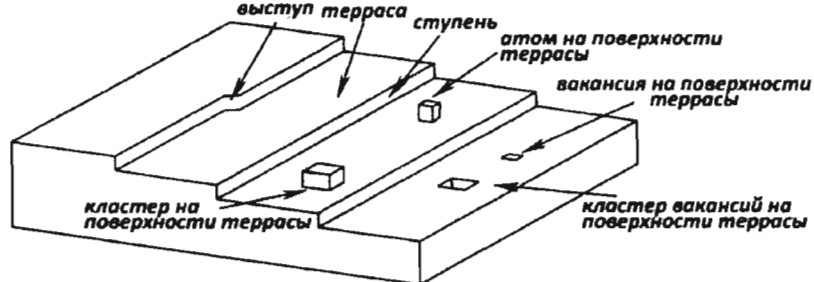


Рис. 2.29. Строение поверхности монокристалла

террасах агломераты – кластеры. При практически полном осаждении моно-слоя на поверхность могут оставаться такие дефекты, как вакансии одного или нескольких атомов.

Наиболее простым механизмом роста пленок является гомоэпитаксия, при которой химический состав подложки и растущего слоя совпадают. В этом случае при высоких температурах и/или скоростях поверхностной диффузии происходит ступенчатый рост, а при низких температурах – двумерный островковый рост с образованием малоподвижных кластеров (рис. 2.30а, б). Однако нередко имеет место и другая ситуация – если спуск атома со ступени кинетически затруднен, будет наблюдаться многослойный рост (рис. 2.30в).

Если состав пленки отличается от состава подложки, эпитаксиальный рост называют гетероэпитаксией. В этом случае необходимо принимать во внимание дополнительные условия: поверхностную энергию и несоответствие параметров ячеек (параметр рассогласования). При достаточно близких параметрах ячеек различие в поверхностной энергии γ дает два возможных механизма роста пленки, изображенных на рис. 2.30г и д. Если

$$\gamma_{\text{пленка}} + \gamma_{\text{пленка/подложка}} \leq \gamma_{\text{подложка}}, \quad (2.11)$$

то происходит полное смачивание и рост по механизму Франка–Ван-дер-Мерве. В противоположном случае наблюдается рост по механизму Вольмера–Вебера с образованием островковых структур. При рассмотрении этих механизмов существенными являются поверхностные энергии для разных кристаллографических плоскостей кристалла, которые не всегда можно найти в справочной литературе.

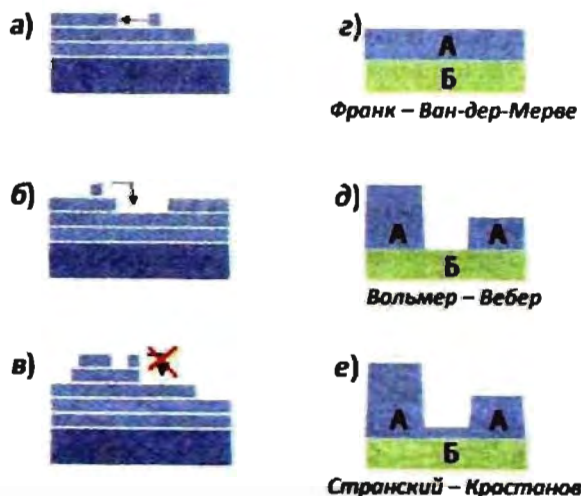


Рис. 2.30. Механизмы роста при гомоэпитаксии (а – ступенчатый, б – двумерный островковый, в – многослойный) и гетероэпитаксии (г, д, е)

Если различие в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки существенно, то наблюдается рост по механизму Странского–Крастанова (рис. 2.30е). В этом случае параметр ячейки первого атомного слоя пленки равен постоянной решетки подложки, а структура находится в сильно напряженном состоянии. При дальнейшем послойном росте происходит релаксация напряжений, что может привести к островковому росту, несмотря на увеличение удельной поверхностной энергии.

Вклады поверхностной энергии и энергии сжатия/растяжения в механизм роста пленки могут быть выражены соотношением

$$\Delta E = E_{\text{пов}} + E_{\text{мех}} = \text{const}_1 \gamma D^2 - \text{const}_2 k \xi^2 D^3, \quad (2.12)$$

где k – модуль упругости объемного материала и ξ – деформация. Таким образом, избыток поверхностной энергии, связанный с островковым ростом, пропорционален площади поверхности (D^2), в то время как объемная энергия деформации системы ($E_{\text{мех}}$) пропорциональна D^3 (рис. 2.31). Следовательно, формирование островков оказывается выгодным только до достижения некоторого критического размера ($D_{\text{крит}}$), тогда как при дальнейшем росте островки будут сростаться с

образованием сплошной пленки. В этом случае элементарная ячейка пленки подвергается искажению: в плоскости, параллельной подложке, кристаллическая ячейка сжимается/растягивается согласно условию эпитаксии, а в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, наблюдается увеличение/уменьшение ее параметра в соответствии с коэффициентом Пуассона. Релаксация механических напряжений в пленке происходит за счет образования дислокаций несоответствия на границе раздела пленка/подложка.

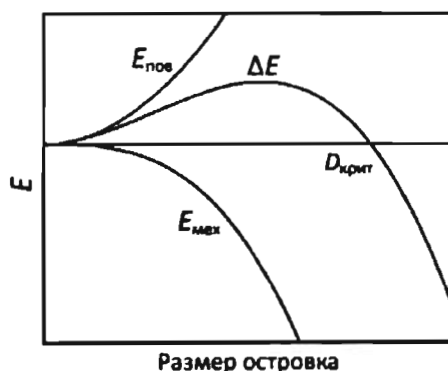


Рис. 2.31. Вклады поверхностной и объемной энергии деформации ($E_{\text{мех}}$) в размер островка

2.5.2. Физические методы осаждения пленок

2.5.2.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (molecular beam epitaxy, MBE) появился в результате усовершенствования метода термического испарения с применением технологий сверхвысокого вакуума. Принципиальная схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии изображена на рис. 2.32 и включает в себя

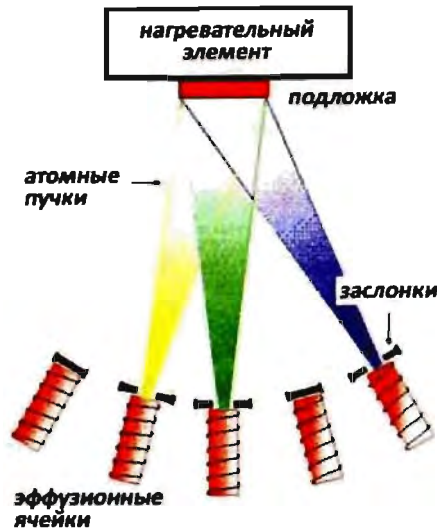


Рис. 2.32. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии

несколько источников, необходимых для контролируемого нанесения сложных по составу соединений. Как правило установка МЛЭ состоит из источников, шторок, закрывающих выходы, камеры и средств контроля и анализа *in situ*.

Для введения в систему осаждаемого вещества можно применять ячейки Кнудсена, электронные испарители, газовые или паровые ячейки. Наибольшее распространение получили источники на основе ячеек Кнудсена, состоящие из тигля с веществом-прекурсором, испаряемым при повышенной температуре, и шторок, которые можно открывать и закрывать по мере необходимости. Скорость испарения N_e можно выразить уравнением

$$N_e = \frac{p_e A_e}{\sqrt{2\pi k_B T}}, \quad (2.13)$$

где p_e – равновесное давление паров, A_e – площадь щели шторки. Таким образом, количество осаждаемого компонента можно точно контролировать путем изменения только одного параметра – температуры.

Молекулярно-лучевая эпитаксия является, пожалуй, самым совершенным методом получения тонких пленок, так как позволяет контролировать состав осаждаемой пленки и скорость осаждения даже в пределах одного монослоя. Кроме того, контроль процесса осаждения может осуществляться любыми методами, совместимыми с условиями сверхвысокого вакуума (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракцией низко- или высокоэнергетических электронов и т.д.), позволяющими детектировать отдельные монослои.

Путем поочередного напыления полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров можно создавать так называемые полупроводниковые сверхрешетки, обладающие уникальной электронной структурой в результате эффектов размерного квантования (см. раздел 3.1.2). В настоящее время полупроводниковые сверхрешетки находят все более широкое применение в электронике. Одним из примеров является создание высокочастотных устройств на основе полупроводников класса $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Так, на основе соединений GaAs , GaP , $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ были созданы высокочастотные транзисторы и оптические устройства, позволяющие работать на терагерцовых частотах при размерах всего в несколько нанометров.

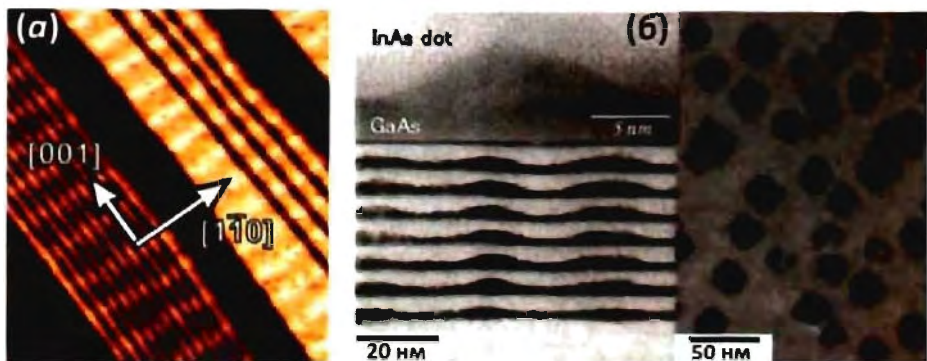


Рис. 2.33. Квантовые нити Fe/Ir(111) (а) и квантовые точки InAs на GaAs (б)

Метод МЛЭ оказывается применим для формирования двумерных массивов квантовых нитей и квантовых точек на основе металлических или полупроводниковых материалов (рис. 2.33). Использование подходов самоорганизации ростовых поверхностей (разд. 4.5) позволяет преодолеть фундаментальные ограничения литографии по уменьшению размеров элементов ниже 50 нм. В частности, двумерные массивы квантовых нитей можно получить нанесением долей атомного слоя полупроводника на профилированную поверхность монокристалла. Так как профилированная поверхность (с малым отклонением от кристаллографической плоскости с низкими индексами) обладает высокой энергией, она может самопроизвольно перестраиваться в систему пространственно-упорядоченных ступеней с параметром периодичности от единиц до десятков нанометров. Например, поверхность кристалла арсенида галлия с отклонением на 2° от плоскости (100) к плоскости (110) состоит из ступеней, ориентированных вдоль направления [110] со средним расстоянием между ними ~ 8 нм. Осаждение атомов полупроводника на такую поверхность методом МЛЭ позволяет сформировать изолированные квантовые нити на краях ступеней.

Упорядоченные двумерные и квазитрехмерные массивы квантовых точек могут образовываться в результате релаксации упругих напряжений, возникающих при больших рассогласованиях параметров элементарных ячеек пленки и подложки. Например, при нанесении слоя InAs на поверхность GaAs наблюдается образование упорядоченных пирамид InAs, что отвечает минимуму свободной энергии системы.

Кроме того, в ряде случаев при релаксации упругих напряжений в подобных структурах могут возникать системы впадин – так называемых антиточек.

2.5.2.2. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО)

Схема установки, используемой для импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition, PLD sputtering) пленок приведена на рис. 2.34. Эксиммерный лазер с короткими импульсами, имеющими энергию порядка 1 Дж, фокуси-



Рис. 2.34. Схема установки для получения пленок импульсным лазерным осаждением

руют на поверхности мишени, что приводит к образованию высокоэнергетической плазмы с плотностью энергии $3 - 5 \text{ Дж/см}^2$. Образующаяся плазма состоит из нейтральных атомов, молекул и ионов, которые, достигая поверхности подложки, имеют широкое распределение по энергиям (от 0,1 до 10 эВ). Основной проблемой данного метода является образование достаточно крупных кластеров в газовой фазе, что отрицательно сказывается на качестве пленки. Чтобы свести это явление к минимуму,

используют установки с времяпролетным разделением частиц.

Импульсное лазерное осаждение представляет собой универсальный метод, позволяющий осаждать многокомпонентные соединения, в том числе сложные оксиды. Наиболее важным фактором при этом является возможность точно контролировать химический состав пленки, подбирая необходимый состав мишени. Кроме того, данный метод не требует сверхвысокого вакуума, что не только делает технологию ИЛО доступной, но и позволяет проводить процесс при высоких парциальных давлениях кислорода, достаточных для образования оксидов.

Чтобы увеличить покрываемую поверхность, в некоторых случаях подложку располагают параллельно направлению распространения плазмы, что позволяет получать пленки большой площади, но требует непрерывного вращения образца для однородности формируемого покрытия.

2.5.2.3. Распылительное осаждение

Одним из простейших методов распылительного осаждения является (катодное) распыление на постоянном токе (DC sputtering). Общая схема установки приведена на рис. 2.35. Обычно напыление ведут в вакууме $10^{-1} - 10^{-3}$ мбар. Мишень и подложка выступают в качестве электродов с разностью потенциалов в несколько сотен вольт, между которыми возбуждают плазменный разряд. Мишень выступает в качестве катода, и ее материал подвергается разрушению положительно заряженными ионами плазмы. Распыленные таким образом атомы мишени осаждаются на подложку. При этом разряд в плазме поддерживается за счет ионизации атомов распыляемого газа быстрыми электронами.

Степень ионизации плазмы в этом методе составляет около 1%, что существенно ограничивает скорость роста пленки. Чтобы увеличить степень ионизации плазмы, используют принцип магнетронного распыления. Во внешнем магнитном поле движение электрона происходит по спирали, что значительно повышает

вероятность ионизации атомов вблизи катода. Это позволяет снизить давление рабочего газа, однако применимость метода магнетронного распыления ограничивается невысокой однородностью травления материала мишени.

Другое ограничение метода распылительного осаждения состоит в требовании хорошей электропроводности подложки. Для осаждения на непроводящие подложки необходимо использовать высокочастотный плазменный разряд, чтобы избежать накопления избыточного заряда на поверхности. Однако применение переменного тока ограничивает скорость роста пленок в связи с испарением атомов с поверхности при приложении обратного потенциала. В этом случае контроль скорости роста осуществляют, варьируя площадь рабочих электродов.

Распылительное осаждение широко используют для получения комплиментарных металл-оксидных полупроводников (CMOS) при напылении слоев металла. Распространенность этой технологии в первую очередь связана с простотой реализации, не требующей условий сверхвысокого вакуума.

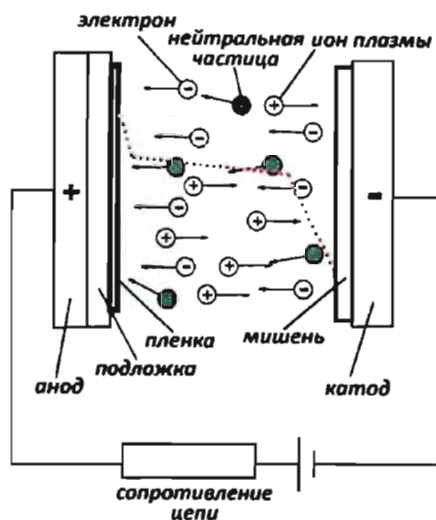


Рис. 2.35. Схема установки распылительного осаждения при постоянном токе

2.5.3. Методы химического осаждения пленок

Методы химического осаждения подразделяют на две группы – осаждения из растворов и из газовой фазы. Для обеих групп характерно осаждение пленок при протекании химической реакции. Особняком стоят методы электрохимического осаждения и метод Ленгмюра–Блоджетт, которые также будут рассмотрены в этом разделе.

2.5.3.1. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)

Благодаря широкому применению химического осаждения из газовой фазы в технологии тонкопленочных материалов, общие принципы этого метода в настоящее время достаточно хорошо разработаны. В ходе химического осаждения из газовой фазы рост пленок происходит в результате химической реакции прекурсоров в газовой фазе вблизи поверхности подложки (рис. 2.36). При этом прекурсоры и продукты реакции в газовой фазе находятся в термодинамическом

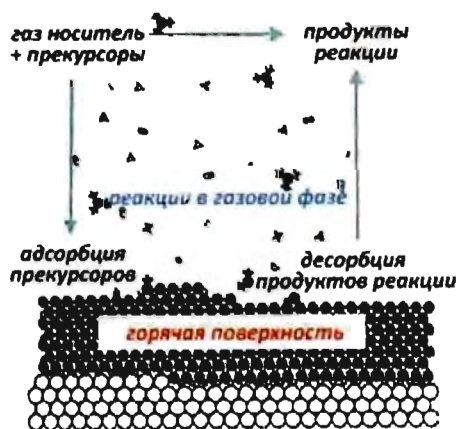
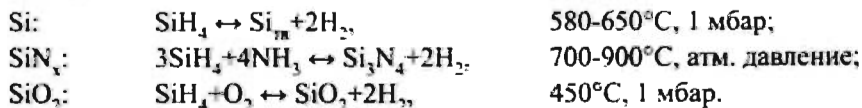
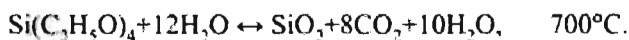


Рис. 2.36. Схема процессов, протекающих при химическом осаждении из газовой фазы

для формирования слоев изолирующих материалов CMOS, например Si, SiN_x, SiO₂, по реакциям:



Однако пленки диоксида кремния, полученные этим методом, оказываются сильно напряженными, в связи с чем для получения покрытий SiO₂ используют кремнийорганические прекурсоры:



Используя комплексы с органическими лигандами и другие металлоорганические соединения, получают и соединения металлов II группы. Эти подходы выделяют в особый класс методов химического осаждения из газовой фазы – MOCVD (metalloorganic chemical vapor deposition).

Прекурсоры.

Использование вещества в качестве прекурсора для химического осаждения пленок предполагает наличие высокого давления паров над твердой фазой (высокую летучесть), что необходимо как для хорошего смешения исходных компонентов, так и для их массопереноса к подложке. Нижнюю границу давления паров в методе CVD определяют как 0,1 мбар при 100 °C. Дополнительные требования включают достаточно высокую стабильность соединений, во избежание их разложения вне области подложки, и полноту протекания реакции без загрязнения пленки посторонними элементами. Таким образом условия

равновесии с адсорбированными на подложке формами. Подвод энергии, необходимой для протекания реакции, осуществляют нагреванием подложки. Некоторые разновидности метода CVD включают в себя микроволновое воздействие или облучение ультрафиолетовым светом, что позволяет снизить температуру реакции. Кроме реактора, в котором происходит осаждение, установка также включает систему подвода прекурсоров и системы отвода газов. Осуществление метода требует подбора соединений, стабильных в газовой фазе и легко разлагающихся при нагревании. Технология CVD широко используется

стабильности и летучести прекурсоров задают диапазон параметров синтеза, используемых при осаждении пленок.

Прекурсоры, как правило, содержат один или несколько атомов металла и органическую составляющую. Чаще всего используют алкоголяты, кетонаты или карбоксилаты, в которых присутствуют связи «металл-кислород». Для получения пленок соединений, не содержащих кислорода, например, полупроводников, применяют безкислородные лиганды. Металлоорганические соединения тяжелых элементов оказываются достаточно летучими только при полном заполнении координационной сферы металла объемными органическими лигандами. В кристаллической структуре таких соединений присутствуют слабые вандерваальсовы взаимодействия между отдельными молекулами комплекса. Для металлов, не склонных образовывать ионные связи, можно использовать алкоксиды ($Ti(OiPr)_4$) или алкильные соединения, которые имеют достаточно высокую летучесть.

Использование гетерометаллических комплексов, содержащих несколько различных ионов металлов, позволяет повысить однородность осаждения пленок и применяется при создании сложных оксидных структур. Смешаннолигандные комплексы и различного рода аддукты применяют для четкой регуляции температуры испарения и разложения, а также для повышения устойчивости комплекса к полимеризации и к гидролизу при хранении.

Контроль роста

Основной движущей силой разложения прекурсоров в методе CVD является тепловая энергия подложки. В зависимости от температуры возможно доминирование одного из двух факторов, ограничивающих скорость роста пленки: при низкой температуре подложки таким фактором является вероятность разложения прекурсоров, а при высокой – скорость массопереноса.

Процесс осаждения пленки состоит из нескольких стадий, начиная с разложения прекурсора, которое может включать промежуточные реакции, и заканчивая ростом двумерного кристалла, что усложняет описание кинетики осаждения. Кинетические ограничения связаны с энергией активации E_a соотношением

$$j_k = \text{const}_1 N \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.14)$$

где j_k – скорость роста пленки в кинетическом режиме, N – концентрация прекурсора над подложкой. Следует учесть, что скорость роста может локально увеличиваться за счет экзотермичности процесса разложения прекурсора.

При средних и высоких температурах экспоненциальное увеличение скорости роста пленки приводит к тому, что лимитирующей стадией процесса осаждения становится массоперенос, скорость которого (j_m) выражается уравнением

$$j_m = \text{const}_2 N \frac{\sqrt{D}}{T}. \quad (2.15)$$

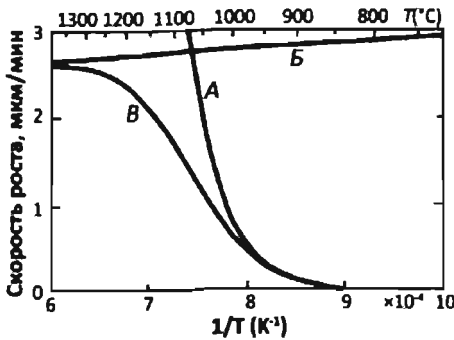


Рис. 2.37. Режимы роста пленки:
 А — кинетический режим, Б — диффузионный режим, В — результирующая кривая

Коэффициент диффузии D определяется через среднюю скорость молекул $\langle v \rangle$ и длину их свободного пробега λ по соотношению $D = \lambda \langle v \rangle / 3$. В отличие от скорости диффузии в твердом теле, скорость газовой диффузии слабо зависит от температуры, что определяет решающую роль массопереноса именно при высоких температурах. В общем случае скорость роста j_p можно выразить соотношением

$$\frac{1}{j_p} = \frac{1}{j_v} + \frac{1}{j_s}. \quad (2.16)$$

При этом она определяется более медленным из потоков. Таким образом, в зависимости от лимитирующего процесса, выделяют два режима роста пленок (рис. 2.37).

Диффузионный режим. В этом случае лимитирующей стадией является массоперенос, тогда как скорость осаждения достаточно высока. Обычно для создания температурных градиентов в диффузионном режиме используют реакторы с холодными стенками. Однако, так как локальная скорость осаждения сильно зависит от формы потока, а в реакторах с холодными стенками линии тока в сечении реактора не параллельны, возможно неравномерное нанесение пленки.

Кинетический режим. Лимитирующей стадией является рост пленки. Скорость осаждения слабо зависит от плотности потока, что делает возможным осаждение тонких пленок на рельеф сложной формы. Однако экспоненциальная зависимость скорости осаждения от температуры требует прецизионного контроля температуры и высокой однородности подложек большого размера.

Нанесение тонких пленок на сложный рельеф

Нанесение тонких пленок, повторяющих сложный рельеф поверхности, широко используется в технологии изготовления интегральных схем, например, при напылении слоев диэлектрика в производстве динамической оперативной памяти (DRAM). Получение тонких пленок на подложках со сложным рельефом возможно исключительно в условиях кинетического режима. Поэтому осаждение ведут при низких температурах и низких давлениях, несмотря на значительное снижение скорости роста. При этом диапазон условий, удовлетворяющий как приемлемой точности повторения рельефа, так и достаточной скорости роста, обычно весьма узок, что приводит к необходимости дополнительной оптимизации процесса осаждения.

2.5.3.2. Послойное осаждение пленок

Аналогично методу молекулярно-лучевой эпитаксии, послойное химическое осаждение из газовой фазы является своего рода вершиной технологического развития процесса CVD. И хотя при химическом осаждении возможности анализа фаз *in situ* сильно ограничены, с помощью данного метода удастся успешно получать тонкие пленки большой площади, предназначенные для производства светоизлучающих диодов на основе допированных полупроводников класса $A_{III}B_V$.

Достоинны упоминания и модификации метода послойного химического осаждения из газовой фазы, включая импульсное лазерное осаждение из металлоорганических прекурсоров; атомную эпитаксию (atomic layer epitaxy, ALE) и атомное осаждение (atomic layer deposition, ALD), в основе которых лежит хемосорбция полярных молекул на поверхности подложки. Так были получены моно- и мультислои сульфида цинка, используемые для изготовления флуоресцентных экранов. Процесс формирования пленки включает адсорбцию монослоя молекул $ZnCl_2$ из газовой фазы и последующую обработку сероводородом с образованием ZnS (рис. 2.38). Многократное повторение процедуры позволяет получить пленку с заданным количеством монослоев.

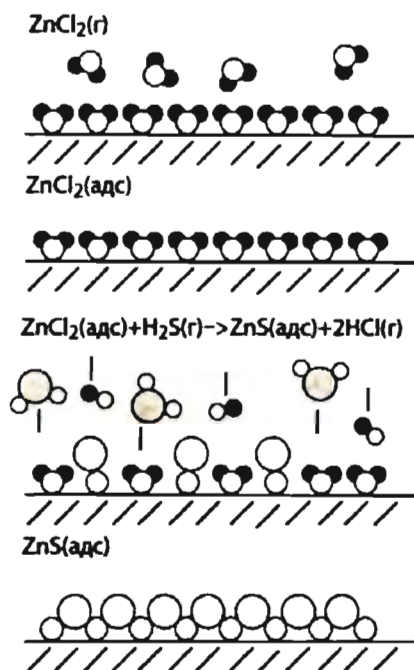


Рис. 2.38. Послойный рост ZnS

2.5.3.3. Химическое осаждение из растворов

Общая схема процесса химического осаждения из растворов приведена на рис. 2.39. Основная сложность в формировании пленок заданного состава этим методом состоит в выборе состава и соотношения химических реагентов в маточном растворе. Кроме того, следует учитывать кинетику реакций, эффекты адгезии и смачивания подложки, что приводит к необходимости введения дополнительных компонентов – стабилизирующих агентов или поверхностно-активных веществ. Непосредственно нанесение раствора на подложку проводят с использованием следующих методов:

- нанесение на вращающуюся подложку (*spin-coating*), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет центробежной силы (широко применяется для нанесения пленок на гладкие подложки);

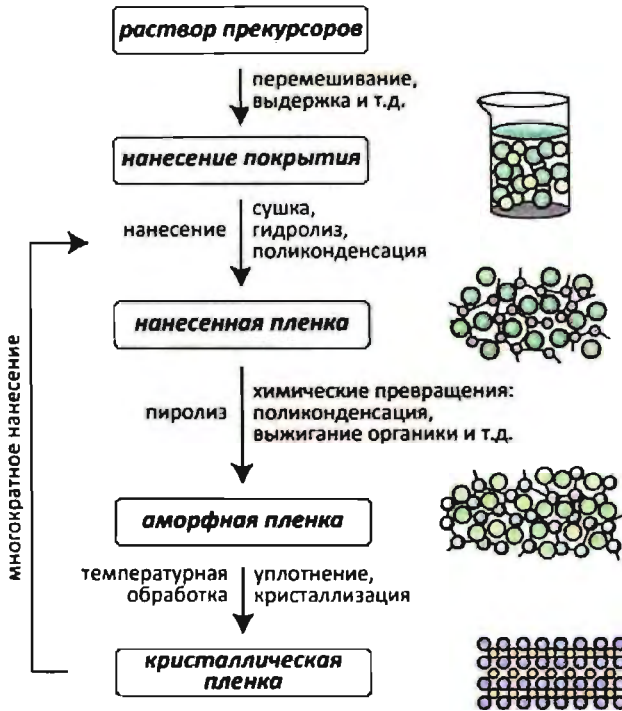


Рис. 2.39. Стадии нанесения пленок химическим осаждением из растворов

- вытягивание из раствора (*dip-coating*), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет адгезионных сил (широко применяется для нанесения пленок на крупные детали сложной формы);
- нанесение из аэрозоля (*spray coating*), основанное на осаждении капель аэрозоля под действием гравитационных или электростатических сил.

После нанесения пленку подвергают высушиванию, гидролизу или полимеризации в зависимости от выбранного состава и метода получения. Термическая обработка приводит к разложению прекурсоров и образованию кристаллической фазы путем гетерогенной или гомогенной нуклеации. Микроструктура пленок сильно зависит от кинетики и термодинамики твердофазных реакций, происходящих при переходе от промежуточной аморфной или нанокристаллической фазы к кристаллической пленке, что зависит непосредственно от химического состава покрытия. Многократное повторение этих процедур позволяет увеличить толщину пленки или формировать многослойные покрытия.

Благодаря простоте реализации и низкой стоимости, метод химического осаждения из растворов широко применяется в современной микро- и нанoeлектронике, например, при изготовлении устройств памяти FeRAM.

2.5.3.4. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ)

Метод формирования молекулярных слоев с использованием самосборки молекул на границе раздела фаз был разработан в 30-х годах прошлого века И. Ленгмюром и его сотрудницей К. Блоджетт. На долгое время забытый, метод ЛБ стал активно развиваться в последней трети 20-го века. Сегодня этот метод широко применяется для нанесения моно- и полислоев органических молекул, молекулярных комплексов, пространственно-организованных массивов наночастиц и даже фотонных кристаллов (см. разд. 3.2 и 4.3).

Классический метод ЛБ использует так называемые амфифильные молекулы, которые состоят из гидрофильной части (содержащей полярную органическую группу, например карбоксилатную, аминную, спиртовую и т.д.) и гидрофобной части – углеводородной цепи. В разбавленных растворах такие соединения формируют мономолекулярные пленки на поверхности растворителя. При этом, в зависимости от его полярности, ориентация молекул на границе раздела «жидкость – газ» оказывается различной: в воде гидрофобные части молекул находятся над поверхностью жидкости (рис. 2.40), а в масле гидрофобная часть, наоборот, ориентируется к жидкой среде. Для получения конденсированных монослоев рабочая площадь ванны ограничивается подвижными барьерами, изменяющими эффективную поверхность раздела. Первоначально количество ПАВ рассчитывается таким образом, чтобы его молекулы только частично заполняли поверхность. При сдвиге барьера давление в монослое возрастает, а молекулы ПАВ собираются в плотноупакованный слой на границе раздела фаз. Перенос мономолекулярной пленки на твердую подложку возможен с помощью вертикального погружения (или подъема) подложки через сжимаемый

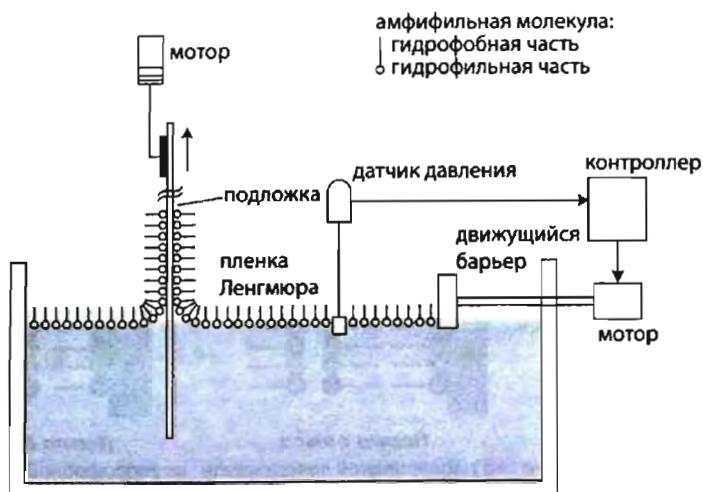


Рис. 2.40. Схема нанесения пленок методом Ленгмюра–Блоджетт

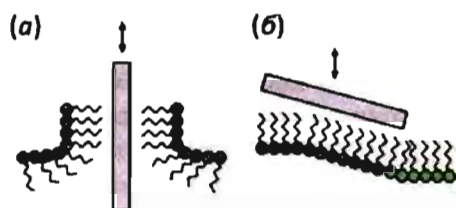


Рис. 2.41. Перенос монослоя на твердую подложку вертикальным (а) и горизонтальным (б) лифтом

монослой (метод Ленгмюра–Блоджетт, вертикальный лифт, рис. 2.41а) или горизонтального касания его поверхности (метод Ленгмюра–Шеффера, горизонтальный лифт, рис. 2.41б). Эти подходы позволяют проводить осаждение ориентированных монослоев молекул ПАВ на гладкие поверхности. Для контроля процесса осаждения давление в монослое контролируют с помощью

специальных датчиков – пластинок Вильгельми, что дает возможность получать однородные монослои.

Следует отметить, что идеальность формируемой структуры во многом зависит от степени гидрофобности и структуры подложки. Очевидно, что полярные головки молекул ПАВ будут лучше координироваться к гидрофильной поверхности, а неполярные углеводородные “хвосты” – к гидрофобной. Большинство обычно используемых подложек, таких, как стекло, кварц, кремний, алюминий, хром и их оксиды имеют гидрофильную поверхность. Получение гидрофобных подложек (например, кремния) часто требует снятия приповерхностного оксидного слоя или ее терминирования неполярными группами.

Последовательный цикл «вытягивания-погружения» позволяет получить чередующиеся монослои молекул, ориентированных «голова к голове» и «хвост к хвосту» (пленки Y типа, рис. 2.42). Циклы «погружение-погружение» или «вытягивание-вытягивание» приводят к формированию пленок типа «голова к хвосту» (пленки X и Z типов, рис. 2.42). Очевидно, что такие пленки обладают низкой упорядоченностью и стабильностью, причем дефектность и устойчивость пленок должны расти с увеличением полярности гидрофильной части моле-

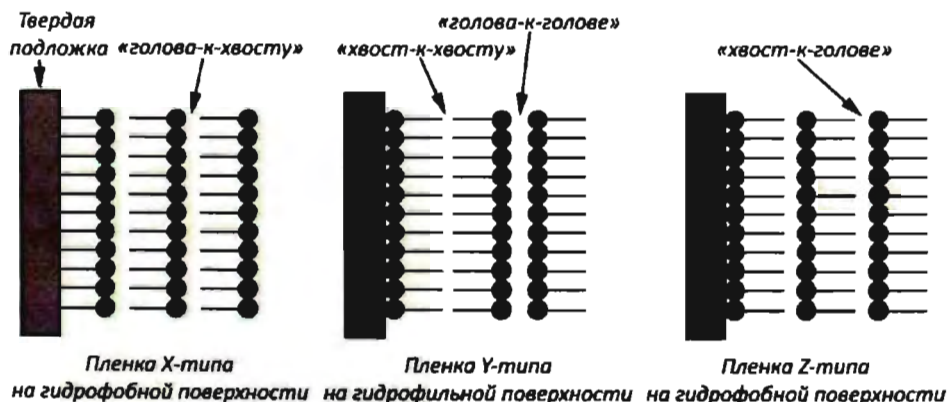


Рис. 2.42. Типы (X, Y, Z) формируемых слоистых структур при переносе нескольких монослоев на подложку (гидрофильную (Y) или гидрофобную (X, Z))

кулы. Кроме того, обычно они обладают нецентросимметричным строением, а следовательно, могут проявлять нелинейные оптические свойства.

Отклонения от идеальной структуры слоев выражают параметром ϕ :

$$\phi = \frac{\theta_{\uparrow}}{\theta_{\downarrow}}, \quad (2.17)$$

где θ_{\uparrow} и θ_{\downarrow} – доля осажденных молекул при вытягивании и погружении подложки соответственно. Для идеальных пленок типа «голова к голове» или «хвост к хвосту» $\phi = 1$, а для пленок типа «голова к хвосту» $\phi \ll 1$ или $\phi \gg 1$, в зависимости от ориентации пленки и гидрофильности подложки.

Адсорбционный слой не обязательно должен быть сформирован из молекул одного типа. Возможно и получение смешанных монослоев. Структура многокомпонентного монослоя зависит от взаимного соотношения количеств веществ, размера и строения составляющих его молекул. При одинаковых длинах главных осей молекул и близком строении длинноцепочечных фрагментов можно получить практически равномерный смешанный слой.

Метод ЛБ позволяет наносить разнообразные органические моно- и полислои с хорошо контролируемой структурой на молекулярном уровне. Несмотря на ограниченность выбора наносимых систем, метод ЛБ все более широко используется в технологии для реализации процессов фотолитографии с повышенной однородностью для плоских дисплеев, оптических сенсоров, нелинейно оптических устройств, являясь ключевым методом молекулярной электроники.

2.6. Трехмерные наноструктуры

К классу трехмерных наноструктур, в соответствии с определением IUPAC, следует относить нанокомпозиты и трехмерные массивы нанообъектов. При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, то есть представлять собой массивы квантовых точек (или квантовых ям), нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации этих типов наноструктур. Так, например, массивы квантовых точек InAs в матрице GaAs можно отнести как к нульмерным, так и к двумерным структурам (рис. 2.33, см. выше). Непосредственное формирование трехмерных наноструктур требует рассмотрения их составных элементов. В связи с особенностями классификации в настоящей книге сложные структуры рассматриваются в отдельных разделах (см. разд. 4.5 – 4.9).

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение термину «наноструктура». Приведите классификацию наноструктур с примерами.
2. Приведите основные методы получения одномерных наноструктур.
3. Каков минимальный и максимальный диаметр углеродных нанотрубок? Оцените максимальный диаметр нанотрубок, при котором возможно наблюдать отличия их структуры от структуры графитового слоя.
4. Опишите поверхностные характеристики углеродных нанотрубок. Всегда ли нанотрубки «заканчиваются» фуллереноподобными полусферами? Предположите механизм компенсации ненасыщенных координационных сфер и валентности углеродных атомов на концах нанотрубок.
5. Оцените максимальный диаметр одностенной углеродной нанотрубки, которая может поместиться в углеродной нанотрубке диаметром 4 нм.
6. Сравните «ароматичность» бензола, фуллеренов и углеродных нанотрубок; корректно ли это сравнение? На основании этого предскажите химические свойства углеродных нанотрубок.
7. Приведите способы получения углеродных нанотрубок, укажите достоинства и недостатки этих методов.
8. Укажите движущие силы роста углеродных нанотрубок.
9. Какие электронные свойства могут проявлять углеродные нанотрубки в зависимости от строения и вектора хиральности? Как можно управлять электронными свойствами углеродных нанотрубок?
10. Приведите примеры неуглеродных нанотрубок, причины их роста и способы получения.
11. Приведите способы получения тонких пленок, укажите достоинства и недостатки этих методов.
12. Перечислите основные условия для формирования эпитаксиальных пленок.
13. Приведите основные механизмы роста пленок.
14. Каким способом возможно осуществлять осаждение пленки из газовой фазы на сложный рельеф (например, в полость через отверстия малого диаметра)?
15. Укажите преимущества и недостатки получения тонких пленок методом Ленгмюра–Блоджетт.

Дополнительная литература:

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов. // Успехи химии. 2004, Т.73, №9, С.974-998.
2. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. World Scientific Publishing Company. 1998. 259 p.
3. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с
4. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 3. С. 203–224.
5. Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology // Science. 2004. Vol. 306. P. 1358–1361.
6. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Verbitskii N.I. et al. Chemical Reactions within Single-Walled Carbon Nanotube Channels // Chem.Mater. 2009. Vol. 21. P. 5001–5003.
7. Luzzi D.E., Smith B.W. Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials. // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 1751–1756.
8. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 240 с.
9. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. / Под ред. Л. Ченга, К. Плога. М.: Мир, 1989, 584 с.
10. Молекулярно-лучевая эпитаксия: В.А. Кульбачинский. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. Изд. Физического факультета МГУ, Москва, 1998. 164с.
11. The Chemistry of Nanomaterials. / Eds. C.N.R. Rao, A. Mueller, A.K. Cheetham. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2004, 741 p.
12. Nanoelectronics and information technology. / Ed. R. Waser. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005. 995 p.
13. <http://edu.ioffe.ru/lectures/leden/>
14. <http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm>
15. Krause C. Laser ablation: opening doors to new materials for industry. <http://www.ornl.gov/info/ornlreview/rev27-12/text/lasmain.html>
16. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. М.: Академия, 2006.
17. Левченко Е.Б., Львов Ю.М. Молекулярное зодчество. // Природа. 1990. № 3. С. 3–11.
18. Ковальчук М.В., Клечковская В.В., Фейгин Л.А. Молекулярный конструктор Ленгмюра–Блоджетт. // Природа. 2003. № 11. С. 11–19.

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Оптические и электронные свойства наносистем.....	96
3.2. Фотонные кристаллы.....	117
3.3. Магнитные свойства наносистем	133
3.4. Механические свойства наносистем	157

3.1. Оптические и электронные свойства наносистем

Уникальные физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии во многом определяются волновой природой электронов, поведение которых подчиняется законам квантовой механики. Наиболее явно размерный эффект проявляется в изменении оптических свойств наносистем. Так, даже незначительное изменение размера наночастиц приводит к заметному сдвигу полосы поглощения в оптических спектрах как полупроводниковых, так и металлических наноматериалов, что обусловило их первое и наиболее широкое применение в оптике. Значительный интерес представляют и нелинейно оптические свойства наносистем, такие как резонансный эффект, эффект удвоения частоты падающего излучения (генерация второй гармоники) и т.д. Кроме того, исследование оптических свойств наноматериалов не представляет значительных трудностей, что объясняет популярность оптических методов исследования наноматериалов.

Проявление размерных эффектов в оптических спектрах наносистем связывают с несколькими физическими явлениями. К первому типу наноматериалов, проявляющих необычные оптические свойства, относят металлические наночастицы размером до 50 нм. Такие системы широко использовались для окраски стекол задолго до объяснения причин появления окраски. Вторую группу материалов, обладающих необычными оптическими свойствами, составляют нанокристаллы полупроводников, для которых характерен так называемый "синий сдвиг" края полосы поглощения с уменьшением размера наночастиц. В дальнейшем в этом разделе мы подробно рассмотрим причины возникновения необычных оптических свойств в этих типах наносистем.

3.1.1. Оптические свойства наночастиц металлов. Плазмонный резонанс

Окраска наночастиц металлов обычно проявляется в разбавленных растворах частиц в прозрачных диэлектрических матрицах. В соответствии с классической оптикой спектр поглощения коллоидного раствора не зависит от размера частиц дисперсной фазы, D , когда их размер намного меньше длины волны падающего света, λ :

$$D/\lambda \ll 1. \tag{3.1}$$

Для наносистем $10 < D < 100$ нм, а диапазон длин волн видимого света $300 > \lambda > 700$ нм, поглощение в растворах наночастиц металлов не всегда описывается в рамках классической оптики. Экспериментальные наблюдаемые полосы в спектрах приписывают к резонансному поглощению плазмонов (см. рис. 3.2, 3.3).

Плазмоном называют квазичастицу, отвечающую коллективным колебаниям свободных электронов в металле. В простейшем приближении подвижность поверхностного плазмона определяется диэлектрическими проницаемостями металла и окружающей среды, тогда как размер частицы определяет собственную частоту колебаний электронной плотности. Совпадение частоты падающего излучения с собственной частотой может приводить к возникновению резонансного поглощения (рис. 3.1). В таком случае говорят о появлении плазмонного резонанса.

Описание оптических свойств разбавленных коллоидных растворов металлов в диэлектрической матрице проводят в приближении сплошной среды. Для наночастиц металла эффективная диэлектрическая постоянная может быть рассчитана в предположении, что размер частиц намного меньше среднего расстояния между частицами и электромагнитными взаимодействиями между дипольными моментами кластеров можно пренебречь. Считается, что такое пренебрежение правомерно, когда фактор заполнения f (отношение объема металла к объему коллоидного раствора) не превышает 10^{-2} . Тогда поглощение системы может быть рассчитано как сумма поглощений отдельных кластеров. Согласно определению, коэффициент поглощения коллоидных растворов определяется поглощением на

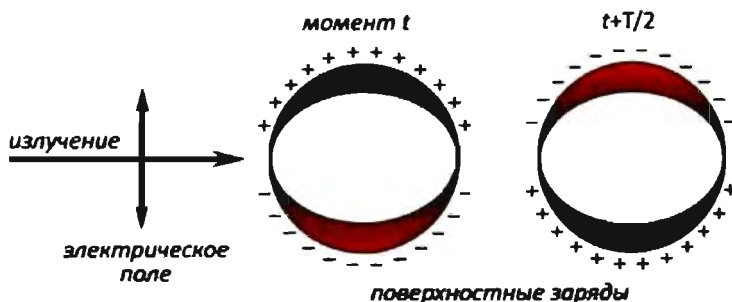


Рис. 3.1. Схема перераспределения зарядов на поверхности проводящих наночастиц, приводящего к проявлению плазмонного резонанса в спектрах поглощения наночастиц металлов

единицу объема коллоидного раствора, то есть коэффициент поглощения пропорционален фактору заполнения f , а частотная зависимость поглощения системы может быть описана поглощением единичного "усредненного" кластера.

Дипольный момент отдельной сферической частицы определяют по формуле

$$p = D^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} E_{loc}, \quad (3.2)$$

где D – размер частицы включения, ε и ε_h – диэлектрические проницаемости частицы и матрицы соответственно, E_{loc} – локальное поле, действующее на наночастицу. Для системы случайно распределенных диполей локальное поле выражается соотношением Лоренца:

$$E_{loc} = E_0 + \frac{4\pi}{3\varepsilon_b} P, \quad (3.3)$$

где E_0 – внешнее поле, P – поляризация среды, определяемая суммой дипольных моментов частиц.

Если все кластеры имеют одинаковую форму, классический коэффициент поглощения разбавленного коллоидного раствора рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= f \sqrt{\varepsilon_h} \frac{\omega}{c} \sum_m C_m I m \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + n_m(\varepsilon - \varepsilon_h)} \right\} = \\ &= f \varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{c} \sum_m \frac{C_m}{n_m^2} I m \left\{ \frac{1}{\left(\frac{1}{n_m} - 1 \right) \varepsilon_h + \varepsilon} \right\}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость объемного металла, $I m \{ \}$ соответствует мнимой части выражения в фигурных скобках, $n_m(D)$ – фактор деполяризации, соответствующий m -ой моде поверхностного плазмона и зависящий от формы и размера частиц, C_m – удельный вес, выражающий вклад определенного колебания в поглощение, определяемый дипольным моментом соответствующего поверхностного плазмона.

Число мод, их факторы деполяризации и веса зависят от формы нанокластера. Анализ спектров поглощения анизотропных нанокластеров осложняется проявлением нескольких плазменных колебаний, каждое из которых соответствует некоторому характерному размеру. Наиболее простым случаем являются однородные сферические кластеры, для которых существует только один поверхностный плазмон с фактором деполяризации $1/3$ и весом 1. В этом случае выражение для коэффициента поглощения значительно упрощается:

$$\alpha(\omega) = 9 f \varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \frac{\omega}{c} \left(-I m \left\{ \frac{1}{2\varepsilon_h + \varepsilon} \right\} \right), \quad (3.5)$$

а частота колебаний поверхностного плазмона определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и матрицы. В случае металлических включений действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, что может приводить к возникновению резонансного поглощения, которое и обуславливает окраску наночастиц:

$$2\epsilon_b + \epsilon_1(\omega) = 0. \quad (3.6)$$

Однако неоднородность геометрической формы реальных кластерных систем (и наличие огранки) может значительно повлиять на правильность теоретического описания спектров поглощения. В связи с этим необходимо рассмотреть корректность сферической аппроксимации. В большинстве случаев электронно-микроскопическое исследование нанокластеров металлов, полученных методом газовой агрегации, свидетельствует об их полиэдрической форме. Экспериментальные спектры

разбавленных коллоидных растворов ($f < 10^{-2}$) крупных кластеров Cu, Ag и Au ($D \sim 10$ нм) в твердом Ag и расчетные спектры этих наносистем в приближении однородных сферически-симметричных частиц по формуле (3.5) ($\epsilon_b(\text{Ag}) = 1,29$), приведены на рисунке 3.2. Удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных спектров для всех трех металлов указывает на общую применимость такой аппроксимации для оценки размера наночастиц. Так, резонансная частота плазмона в наночастицах Ag ($\hbar\omega = 3,25$ эВ) находится в отличном соответствии с рассчитанным положением максимума ($\hbar\omega = 3,23$ эВ), несмотря на значительный разброс в оценках концентрации и размера частиц. Полуширина резонансных максимумов, определяемая величиной мнимой части $\epsilon_2(\omega)$ диэлектрической проницаемости и производной $d\epsilon_1/d\omega$ действительной части диэлектрической проницаемости объемного материала вблизи резонансной частоты, также находится в хорошем согласии с экспериментом ($\Gamma_{\text{экс}} = 0,10$ эВ, $\Gamma_{\text{расч}} = 0,07$ эВ). Таким образом, для больших кластеров с $D \sim 10$ нм и малой анизотропией эффектом формы можно пренебречь.

Следует отметить значительное влияние химической природы металла на интенсивность и полуширину максимума резонансного поглощения. Так, для кластеров серебра наблюдается узкая резонансная полоса, которая хорошо

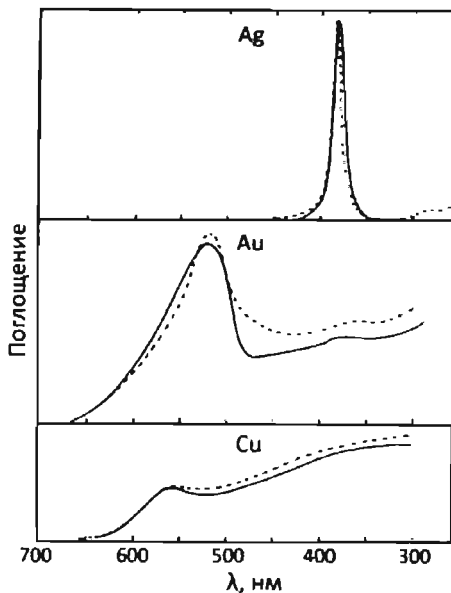


Рис. 3.2. Сплошные линии: экспериментальные спектры поглощения разбавленных коллоидных растворов больших кластеров Ag, Au, Cu (диаметр $D = 10$ нм), внедренных в твердый Ag. Пунктирные линии: рассчитанные спектры поглощения для сферической формы частиц

выражена в спектрах металлсодержащих наносистем даже при комнатной температуре, тогда как в спектре меди присутствует лишь размытый пик. Достаточно узкая полоса поглощения поверхностных плазмонов обнаружена также у натрия и калия, однако в связи с высокой реакционной способностью и низкой температурой плавления щелочных металлов точное определение размера кластеров методом электронной микроскопии чрезвычайно затруднено. Кроме того, точность оценки размера кластеров методом электронной микроскопии определяется контрастом, который в свою очередь зависит от атомного номера элемента. Таким образом, экспериментальное исследование влияния размерного эффекта на оптические свойства металлсодержащих наносистем значительно затруднено, и на сегодняшний день достаточно полно изучены лишь серебро- и золотосодержащие наноконкомпозиты.

Полуширина максимумов плазмонного поглощения реальных наносистем определяется неоднородностью наночастиц. По этой причине поглощение

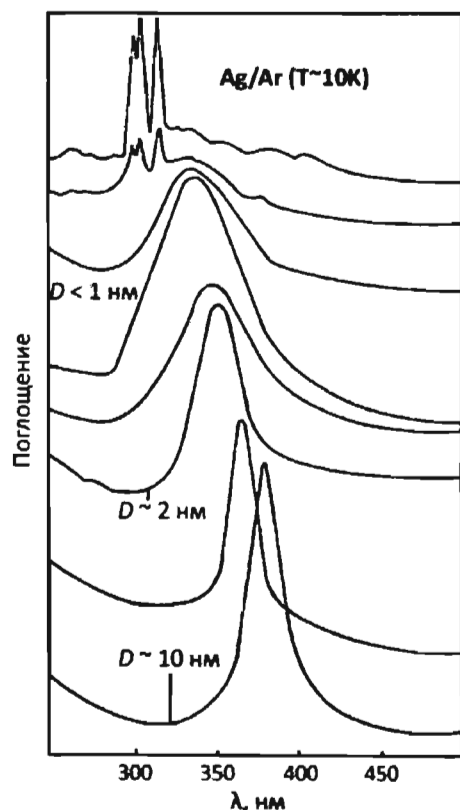


Рисунок 3.3. Спектры поглощения коллоидных растворов Ag/Ag. Средний диаметр D кластеров Ag уменьшается снизу вверх

разбавленных коллоидных растворов металлов является суммарным поглощением кластеров разных размеров, а рассчитанный по спектрам диаметр частиц – усредненным. В связи с этим для изучения размерного эффекта достаточно остро стоит проблема синтеза однородных нанокластеров. Обычно нанокластеры металлов с близким к нормальному распределению частиц и дисперсией $\sigma/D \sim 0,2$ получают методами газозафазного синтеза (см. разд. 1.2). Нужно также отметить, что в связи с ограниченными возможностями электронной микроскопии (разд. 5.3), точное определение размера частиц оказывается сильно затруднено для частиц размером менее 1 нм (< 50 атомов серебра), а количественное исследование размерного эффекта ограничивается областью $1\text{ нм} < \bar{D} < 10\text{ нм}$.

Спектры поглощения разбавленных кластеров серебра, полученных в газовой фазе с последующим внедрением кластеров в твердый Ag, показывали значительный сдвиг полосы погло-

щения поверхностных плазмонов в область больших энергий ("синий сдвиг") и уширение резонансного пика с уменьшением диаметра наночастиц (рис. 3.3). Размерный эффект также проявляется в расщеплении линий при дальнейшем уменьшении размера. Спектр, соответствующий минимальному размеру частиц, отвечает спектру отдельных атомов, димеров и олигомеров серебра с устойчивыми конфигурациями кластеров (см. раздел 1.3).

Нужно отметить, что согласно экспериментальным данным многие интенсивные свойства наносистем (давление пара, температура плавления, энергия связи на атом и, в частности, положение резонансной частоты поверхностного плазмона) часто оказываются обратно пропорциональны диаметру наночастиц, т.е. пропорциональны отношению поверхности к объему системы. С феноменологической точки зрения причина такой закономерности обусловлена отличием поведения свойств поверхностных атомов от атомов в объеме вещества. Тогда поправка на размерный эффект обратно пропорциональна размеру частицы, а коэффициент пропорциональности выражается различием поверхностных и объемных свойств материала. Такой подход применим и к оптическим свойствам нанокластеров, которые не могут быть описаны в рамках классической оптики, поскольку она полностью пренебрегает физической природой поверхности. Тогда положение и ширина полосы плазмонного поглощения могут быть выражены формулами

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + a\frac{1}{D} \quad \text{и} \quad \Gamma = \Gamma_0 + b\frac{1}{D}. \quad (3.7)$$

Действительно, как было показано, величины $\hbar\omega_0$ и Γ_0 зависят только от диэлектрической проницаемости металла и матрицы, в то время как коэффициенты a и b могут зависеть и от химической природы металла и матрицы. Было показано, что для стекол, строение которых удовлетворяет сделанным предположениям (системы Ag/SiO_2 , Au/SiO_2), наблюдается великолепное согласие между теорией и экспериментом.

Анализ спектров коллоидных растворов монодисперсных сферических нанокластеров серебра в диапазоне размеров от 1 до 10 нм позволил установить эмпирическую связь между положением и полушириной пика плазмонного поглощения и диаметром наночастиц:

$$\hbar\omega = 3,21 + 0,58\frac{1}{D} \quad \text{и} \quad \Gamma = 0,04 + 0,59\frac{1}{D}, \quad (3.8)$$

где $[\hbar\omega] = [\Gamma] = \text{эВ}$, $[D] = \text{нм}$, что хорошо согласуется с ранее высказанными предположениями.

С другой стороны, известно, что свойства поверхности чрезвычайно сильно зависят от природы адсорбированных веществ, а следовательно, проявление размерного эффекта будет также подвержено значительному влиянию химических свойств матрицы. Экспериментальные доказательства этого факта

были получены в результате исследования размерного эффекта в твердых Хе, C_2H_4 и стекле, диэлектрические проницаемости которых приблизительно одинаковы ($\epsilon_n \cong 2,25$, $\hbar\omega_0 \cong 3,05$ эВ). В Хе и C_2H_4 величина смещения резонансного пика оказалась приблизительно равной “синему сдвигу” максимума поглощения в твердом аргоне, в то время как в стекле наблюдался незначительный “красный сдвиг” с $a \cong -0.2$ эВ·нм. Уширение полос поглощения в C_2H_4 и стекле увеличивалось, соответственно, в 2 и 3 раза по сравнению с инертными газами. Систематическое исследование влияния химической природы матрицы, а точнее – степени взаимодействия частиц с матрицей на величину сдвига полосы плазмонного поглощения показало, что инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe, N_2) оказывают одинаковое влияние на величину сдвига и уширение резонансных линий*, слабо взаимодействующие газы (O_2 , C_2H_4) влияют только на уширение полос поглощения, а использование сильно взаимодействующего СО приводит к нелинейной зависимости частоты резонанса от размера частиц. Таким образом, взаимодействие частица-матрица может оказывать решающее воздействие на свойства системы, а умение контролируемо изменять степень взаимодействия может быть использовано для создания новых материалов с нелинейными оптическими свойствами.

* Очевидно, что сдвиг максимума плазмонного поглощения кластеров в невзаимодействующих матрицах обусловлен исключительно свойствами поверхностных атомов металла и может быть рассмотрен в рамках теории возмущений. Переход от плоской конфигурации системы к сферической геометрии приводит к модифицированному условию резонанса для сферы с радиусом R :

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \frac{2}{R} \operatorname{Re} \left\{ (\epsilon - \epsilon_n) \cdot d \left(\omega, \frac{1}{R} \right) \right\} = 0, \quad (3.9)$$

где комплексная величина $d = d_{\perp} - d_{\parallel}$, имеющая размерность длины, является разницей функций поверхностных возмущений в перпендикулярном и параллельном поверхности электрических полях. Эти функции связаны с наличием делокализованных электронов проводимости, которыми нельзя пренебречь, учитывая неоднородность сферической поверхности малого радиуса, что приводит к невозможности использования классических пограничных условий и требует детального исследования приповерхностной области. Поскольку в области частот от 3.0 до 3.6 эВ для серебра

$$\epsilon_2(\omega) \ll \epsilon_1(\omega) - \epsilon_n, \quad (3.10)$$

размерно-зависимый член выражения (3.9) определяется величиной $\operatorname{Re}\{(d_{\perp} - d_{\parallel})\} = \delta$, которая может быть определена подстановкой в уравнение (3.9) экспериментальных резонансных частот для различных диаметров кластеров. Результаты анализа показывают, что δ не зависит от размера частиц и состава матрицы:

$$\delta(\omega) = 0.087 \cdot \left(1 - \frac{\omega}{\omega_p} \right)^{-1/2} \text{ нм}, \quad (3.11)$$

но является функцией ω_p – реальной частоты объемного плазмона серебра ($\hbar\omega_p = 3.78$ эВ). Таким образом, наблюдаемая зависимость положения полосы поглощения поверхностного плазмона от размера полностью определяется свойствами поверхностных атомов металла.

3.1.2. Оптические свойства полупроводниковых наночастиц. Квантоворазмерный эффект

Другим широко известным типом материалов, оптические свойства которых определяются размерным эффектом, являются стекла, допированные наночастицами полупроводников. Такие стекла нашли широкое применение в современной технологии в качестве оптических фильтров. Тем не менее, с фундаментальной точки зрения понимание природы зависимости свойств полупроводниковых наночастиц от размера до сих пор недостаточно полно.

К экспериментально наблюдаемым эффектам зависимости электронных свойств полупроводников от размера частиц относят:

- увеличение ширины запрещенной зоны с уменьшением размера частиц ("синий сдвиг" в поглощении и фотолюминесценции полупроводника);
- сдвиг энергии глубинных уровней с уменьшением размера частиц;
- значительное уменьшение комплексной диэлектрической проницаемости наноразмерных полупроводников ввиду уширения запрещенной зоны (уменьшение диэлектрической постоянной также может приводить к увеличению электростатических взаимодействий между электронами и дырками и увеличивать энергию связи экситонов).

Полное теоретическое описание процессов поглощения электромагнитного излучения в полупроводниковых наносистемах затруднено из-за наличия эффектов размерного квантования. В случае, если по одной или нескольким координатам размеры частицы становятся порядка и меньше длины волны де Бройля носителей заряда, полупроводниковая частица является резонатором, а спектр носителей заряда оказывается дискретен. Для полупроводниковых наноструктур квантоворазмерный эффект выражен гораздо сильнее, чем у металлов и диэлектриков. Кроме этого для полупроводников большое значение имеет также и форма наночастиц.

Чтобы объяснить такое отличие свойств полупроводников, было изучено влияние размера частиц на зонную структуру твердого тела. Изыщной моделью, объясняющей увеличение ширины запрещенной зоны в нанокристаллических полупроводниках, является теория размерного квантования, предложенная Ал.Эфросом и А.Эфросом в 1982 году. Она основывается на экспериментальных данных А.И. Екимова и А.А. Онущенко по зависимости "синего сдвига" основного экситонного поглощения в нанокристаллах CuCl от размера последних. При образовании частицы из отдельных атомов атомарные уровни формируют обобщенные молекулярные орбитали, которые затем делокализуются в зонную структуру, свойственную твердому телу. При этом делокализации в большей степени подвержен центр энергетической зоны, а по краям зоны при малом размере частицы наблюдается локализация энергетических уровней. То есть центр зоны имеет непрерывную электронную плотность, а края состоят из дискретных уровней (рис. 3.4). Для металлических наночастиц уровень Ферми

лежит в центре зоны, и проявление размерного фактора выражено достаточно слабо. Таким образом, уменьшение размеров частиц металлов (уровень Ферми которых лежит в центре зоны) вплоть до 3-5 нм при температуре выше нескольких градусов Кельвина не приводит к изменению их электронной структуры по сравнению с объемными металлами. С другой стороны, у полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Таким образом, оптические переходы между зонами сильно зависят от размеров частиц полупроводника вплоть до 20-30 нм, тогда как для более крупных частиц зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр. Кроме того, с уменьшением размера нанокристалла уменьшается ширина электронных и дырочных зон, что приводит к росту общей энергии оптических переходов. Этим же объясняется и сильная анизотропия свойств полупроводниковых частиц, когда зонная структура оказывается анизотропной. Так, наночастицы различной геометрии имеют различный энергетический спектр, а следовательно, и различные свойства. На рис. 3.5 представлена схематическая диаграмма, иллюстрирующая

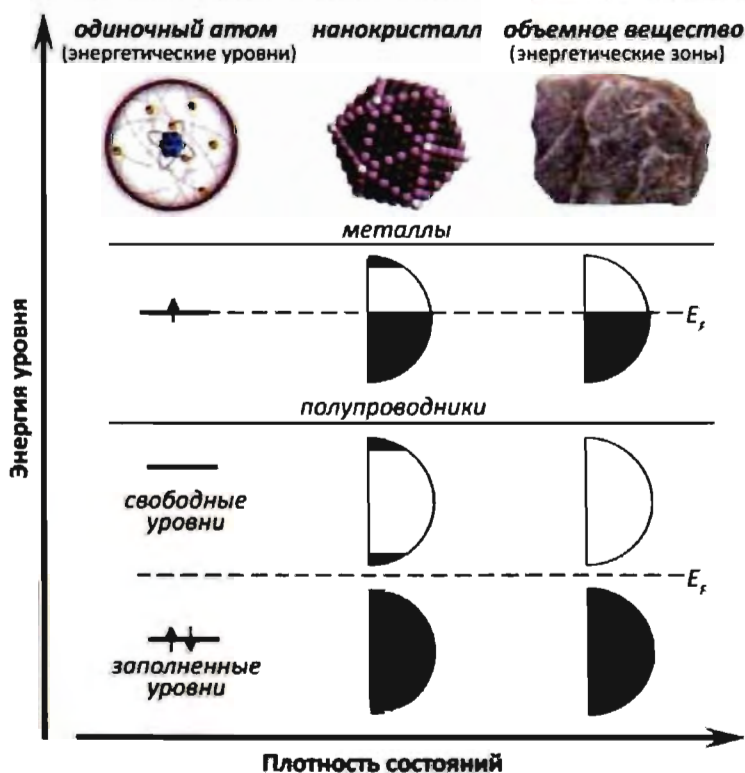


Рис. 3.4. Схематическая иллюстрация плотности состояний электронов в металле и полупроводнике

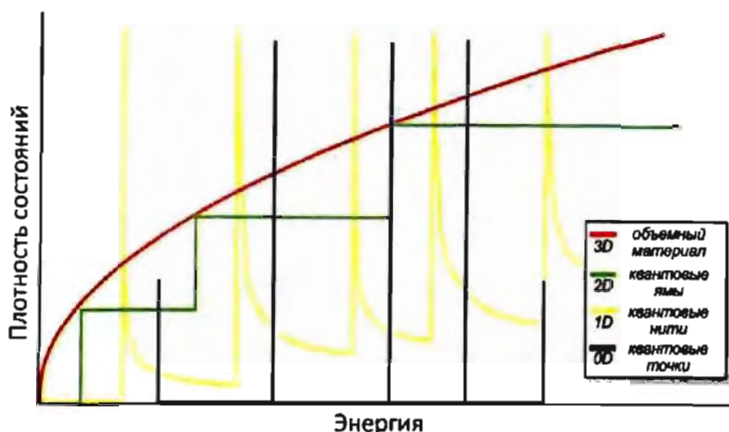


Рис. 3.5. Спектры плотности состояний носителей заряда для систем с различной размерностью влияние размерности полупроводниковых наночастиц на плотность состояний электронов.

В соответствии с теорией размерного квантования, поведение электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне полупроводниковой частицы рассматривается в приближении потенциальной ямы, окруженной бесконечным потенциальным барьером. Для сферического нанокристалла энергия электронных и дырочных квантоворазмерных уровней, характеризующихся угловым моментом квантового числа l , может быть записана в параболическом приближении:

$$E_{l,n}^{\epsilon,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{\epsilon,h} D^2}, \quad (3.12)$$

где $m_{\epsilon,h}$ — эффективная масса электрона и дырки, D — радиус кристалла, $\phi_{l,n}$ — n -ый корень сферической функции Бесселя степени l ($\phi_{0,0} = \pi$, $\phi_{1,0} \approx 4,49$, $\phi_{2,0} \approx 5,76$, $\phi_{0,1} = 2\pi$). При уменьшении радиуса кристалла увеличивается энергия электрона и дырки и, соответственно, растет наименьшая энергия оптического перехода из валентной зоны в зону проводимости, эффективно увеличивая саму запрещенную зону. Возрастание ширины запрещенной зоны у наночастиц по сравнению с объемным материалом может достигать очень больших значений. Например, для нанокристаллов CdS эта величина составляет 1,3 эВ. Изменяя размер частиц от 20 до 2 нм, мы можем варьировать ширину запрещенной зоны сульфида кадмия от 1,7 эВ (объемный материал) до 3 эВ, т.е. фактически в пределах всего оптического спектра.

Кроме того, кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой, возникшей в результате оптического перехода, довольно сильно влияет на оптический спектр наночастиц. Это взаимодействие нельзя выпускать из виду, так как обе частицы ограничены небольшим объемом нанокристалла. Кулоновская энергия электрон-дырочного взаимодействия является величиной порядка

e^2/kD , где k – диэлектрическая константа полупроводника. Поскольку энергия квантования возрастает с уменьшением размера как $1/D^2$, а кулоновская энергия растет только как $1/D$, то в малых кристаллах возникает лишь небольшая поправка к энергии квантования электронов и дырок, что приводит к незначительному уменьшению энергии оптических переходов. С другой стороны, в крупных нанокристаллах вклад кулоновской энергии более значителен, чем вклад энергии квантования. Теоретический анализ показал, что оптические свойства нанокристаллов сильно зависят от отношения их радиуса к боровскому радиусу экситона объемного материала $a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$, где μ – приведенная масса экситона. При анализе экспериментальных данных необходимо рассматривать три случая: $D \gg a_B$, $D \sim a_B$, $D \ll a_B$.

Когда размер кристаллита D намного больше эффективного боровского радиуса a_B , энергия связи экситона E_{ex} больше энергии свободных электронов и дырок (выражение 3.12), вследствие чего оптические спектры таких нанокристаллов определяются размерным квантованием центра масс экситона. В этом случае поведение электронно-дырочной пары аналогично поведению экситона в потенциальной яме. Энергия основного состояния экситона определяется соотношением

$$E = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu D^2}, \quad (3.13)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла, E_{ex} – экситонная энергия объемного кристалла, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ – эффективная масса экситона.

Такое поведение характерно для довольно крупных наночастиц с небольшим боровским радиусом, например CuCl, для которого $a_B = 0,68$ нм. На рис. 3.6 показано изменение спектра поглощения для наночастиц CuCl в зависимости от их размера. Эти спектры содержат два экситонных пика, связанных с двумя дырочными подуровнями. Низший дырочный подуровень является параболическим.

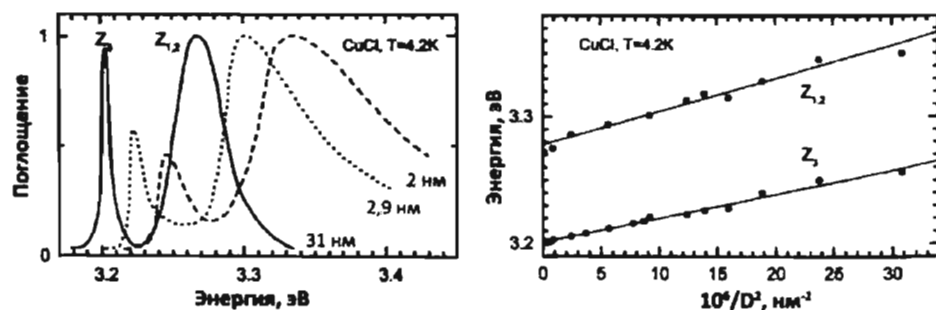


Рис. 3.6. Спектр поглощения наночастиц CuCl различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц в координатах $1/D^2$

ческим, вследствие чего размерная зависимость очень хорошо описывается уравнением 3.13.

Интересная ситуация возникает в полупроводниках с различными значениями эффективной массы электронов и дырок в промежуточной области, когда $a_e > D > a_h$, где $a_e = \hbar^2 k/m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 k/m_h e^2$ – боровские радиусы электронов и дырок соответственно. В этом случае дырка перемещается в потенциале более быстрых электронов и локализуется в центре нанокристалла. Так как область движения дырки вокруг центра наночастицы гораздо меньше радиуса самой частицы, то размерная зависимость энергии основного состояния экситона может быть описана поведением локализованного донорного атома в центре нанокристалла. Экситонный спектр в этом случае может быть описан как осцилляция дырки около центра кристалла. Такой спектр со значительным смещением края полосы поглощения наблюдается при исследовании наночастиц CuBr различного размера (рис. 3.7).

В случае, когда $D \ll a_b$, движение как электрона, так и дырки будет квантовано по энергии, а их поведение аналогично поведению невзаимодействующих частиц в потенциальной яме. Необходимо отметить, что вклад кулоновского электрон-дырочного взаимодействия будет достаточно мал, но иногда и его надо учитывать. Правила отбора для переходов между квантоворазмерными уровнями в этом случае достаточно просты: переходы являются разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами, а ширина запрещенной зоны E выражается уравнением

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu D^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon_r D} + 0,284 E_R, \quad (3.14)$$

в котором E_R – энергия ридберговского состояния (энергия пространственной корреляции) для макрокристаллического полупроводника:

$$E_R = \frac{\mu e^4}{2\epsilon_r^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 13,56 \cdot \left(\frac{\mu}{\epsilon_r^2 m_e} \right) [\text{эВ}]. \quad (3.15)$$

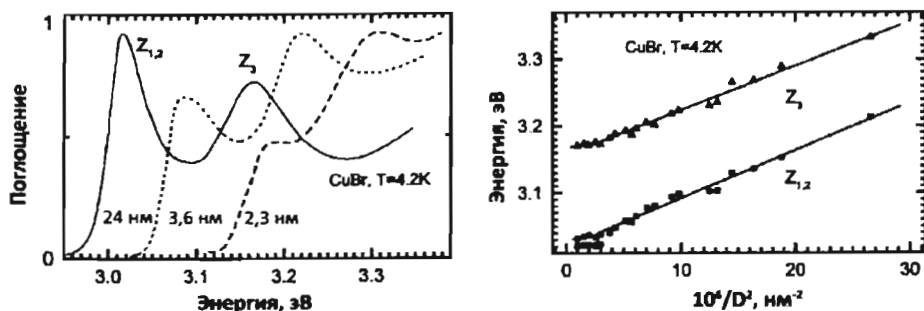


Рис. 3.7. Спектр поглощения наночастиц CuBr различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц

Этот случай реализуется для материалов со сравнительно низкой эффективной массой и достаточно большим радиусом боровской орбиты, таких как CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe и т.д. Изменение размеров частиц в этих материалах приводит к нелинейному смещению края полосы поглощения в сторону меньших длин волн при уменьшении размеров частиц (рис. 3.8).

Как показывает практика, наибольшим боровским радиусом экситона обладают полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$. Например для сульфида и селенида свинца эта величина составляет 2 и 4,6 нм соответственно (для сравнения, у CdS $a_B=0,6$ нм). Такие полупроводниковые наночастицы представляют наибольший интерес для исследователей, так как у этих наночастиц удается наблюдать максимальный квантоворазмерный эффект, и они проявляют сильные нелинейно оптические свойства.

Следует отметить, что традиционная теория размерного квантования слишком идеализирована. Во многих случаях наночастицу нельзя рассматривать как одиночную экситонную ловушку точечного размера с однородным распределением электронной плотности внутри частицы. Нужно также учесть, что радиус экситона не может превышать размер области локализации электрон-дырочной пары.

Дальнейшее развитие теории размерного квантования показало, что зависимость ширины запрещенной зоны от размера частицы точнее описывается соотношением $\Delta E_g \sim D^{-n}$, где n колеблется от 1,16 до 1,37 согласно различным источникам. Таким образом, теория размерного квантования является лишь первым приближением и может быть использована для качественной оценки смещения энергетических уровней и энергии экситона как функций размера частиц.

Недавно была предложена модель “столкновений свободных экситонов”, согласно которой возбуждающее излучение нагревает свободные экситоны, равновесная температура которых определяется изменением энергии при столкновении с границами наноразмерных фрагментов. Так как энергия

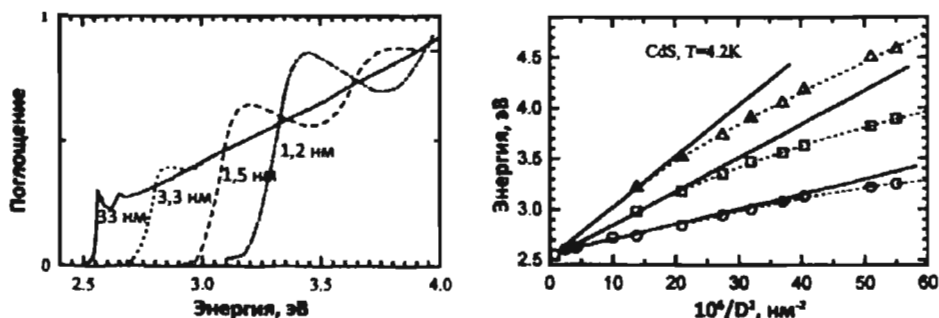


Рис. 3.8. Спектр поглощения наночастиц CdS различного радиуса и зависимость положения экситонного пика от размера наночастиц в координатах $1/D^2$

экситона намного выше температуры кристаллической решетки, основным процессом при охлаждении являются фононные колебания. При этом “синий сдвиг” полосы фотолюминесценции зависит от энергии экситонов, которая в свою очередь определяется размером частиц. Действительно, с уменьшением размера наночастиц увеличивается число соударений экситона с границами зерен, что приводит к экспоненциальному росту их равновесной кинетической энергии. Таким образом, размерно-зависимый сдвиг пиков фотолюминесценции наночастиц не обязательно связан с эффектом размерного квантования. Другие модели, объясняющие сдвиг пика фотолюминесценции наночастиц, принимают во внимание испускание с примесных центров, взаимодействие нанокластеров и поверхностное окисление. Однако все эти модели не учитывают изменения зонной структуры наноматериалов. С теоретической точки зрения, причина изменения зонной структуры наночастиц еще далека от полного понимания.

3.1.3. Зонная структура

При переходе от отдельных свободных атомов к макрокристаллическому твердому телу происходит расщепление энергетических уровней и формирование энергетических зон (рис. 3.9), положение и размер которых определяется кристаллическим полем. Движение электрона изолированного атома ограничено внутриатомным потенциалом (глубиной потенциальной ямы) и может быть описано стоячей волной. Соответствующие собственные функции и собственные значения определяются выражениями

$$\psi_l^2(r) \propto \sin^2\left(\frac{2l\pi r}{D}\right), \quad E_l = \frac{2(l\pi\hbar)^2}{m_e D^2}, \quad (3.16)$$

в которых $D = 2r_{\max}$ – размер потенциальной ямы и m_e – масса электрона. Значения квантового числа l соответствуют различным энергетическим уровням; зазор между ближайшими уровнями составляет $(l+1)^2 - l^2$. Для системы из двух атомов происходит расщепление каждого уровня на два подуровня, а зазор между ними определяется межатомным потенциалом. С увеличением числа атомов в системе до N уровни формируют зоны, состоящие из N подуровней.

В отличие от макрокристаллических тел, в наночастицах число N оказывается весьма невелико. Считается, что использование классической зонной теории правомерно для частиц, состоящих из 100 или более атомов. С уменьшением N зазор между подуровнями возрастает, что служит основанием рассматривать размерное квантование электронной структуры наночастиц при уменьшении размера частиц. В то же время, согласно данным РФЭС, распределение плотности электронных состояний внутри наночастицы свидетельствует скорее о зонном строении нанокластеров, чем о существовании набора дискретных энергетических уровней.

Согласно зонной теории, гамильтониан для электрона в твердом теле выражается уравнением

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{атом}}(r) + V_{\text{кристалл}}(r + R_C), \quad (3.17)$$

где $V_{\text{атом}}(r)$ – внутриатомный потенциал (глубина потенциальной ямы) изолированного атома, $\hat{H}' = V_{\text{кристалл}}(r) = V_{\text{кристалл}}(r + R_C)$ – периодический потенциал окружающих атомов (кристаллическое поле), а R_C – постоянная решетки. Следуя приближению почти свободных электронов, зазор (E_g) между зоной проводимости и валентной зоной определяется кристаллическим полем в сочетании с блоховской функцией почти свободного электрона $\psi(k, r)$:

$$E_g = 2|V_i(k_i)|, \\ V_i(k_i) = \langle \psi(k_i, r) | V(r + R_C) | \psi(k_i, r) \rangle, \quad (3.18)$$

где $k_i = 2\pi / R_C$ – волновой вектор. Таким образом, E_g можно интерпретировать как первый коэффициент Фурье в выражении для кристаллического поля.

Закон дисперсии (для ГЦК структуры) определяется соотношением

$$E(k) = E_v - \beta - 2\alpha + 4\alpha\Omega(k_i, R_C),$$

$$\text{где } \Omega(k_i, R_C) = \sum_z \sin^2 \frac{k_i R}{2}, \quad (3.19)$$

в котором $E_v = \langle \psi_v(r) | \hat{H}_0 | \psi_v(r) \rangle$ – энергия электрона внутренних уровней изолированного атома, $\beta = -\langle \psi_v(r) | V_{\text{кристалл}}(r) | \psi_v(r) \rangle$ – изменение энергии электронов внутренних уровней с координатами r за счет эффекта кристалли-

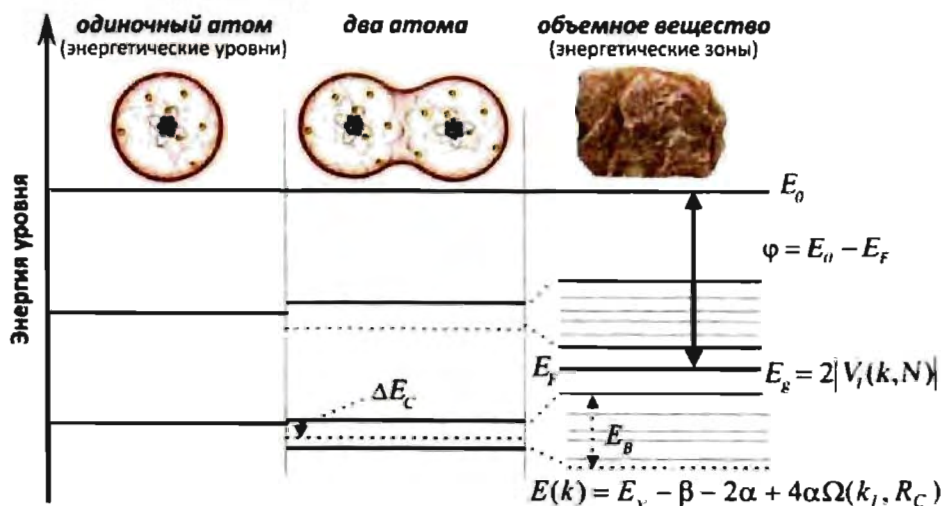


Рис. 3.9. Схема формирования зонной структуры твердого тела

ческого поля, и $\alpha = -\langle \psi_v(r - R_C) | V_{\text{кристалл}}(r) | \psi_v(r - R_C) \rangle$ – изменение энергии электронов соседних атомов за счет эффекта кристаллического поля. Суммирование производится по всем возможным координатам (z) атомов в твердом теле.

Уравнения (3.18) и (3.19) показывают, что ширина запрещенной зоны E_g , сдвиг глубинных уровней $\Delta E_C = (\beta + 2\alpha)$ и ширина зоны E_B (последнее слагаемое в уравнении 3.19) являются функциями кристаллического поля.

Очевидно, что изменение самого кристаллического поля вызовет изменения в соответствующих его производных:

$$\frac{\Delta E_g(D)}{E_g(\infty)} = \frac{\Delta E_C(D) - \Delta E_C(\infty)}{E_C(\infty)} \propto \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta \beta}{\beta} \equiv \frac{\Delta V_{\text{кристалл}}(r)}{V_{\text{кристалл}}(r)}, \quad (3.20)$$

где $E_g(\infty)$, $E_C(\infty)$ – соответствующие энергии объемного вещества.

Рассмотрим факторы, влияющие на потенциал кристаллического поля $V_{\text{кристалл}}(r)$. Известно, что кристаллическое поле является функцией межатомных расстояний и природы химической связи. Уменьшение межатомного расстояния ведет к увеличению кристаллического поля. В тоже время перенос заряда между атомами также уменьшает эффект экранирования электронов внешними оболочками, что проявляется в увеличении кристаллического поля. Таким образом, возрастание ионности связи, равно как и уменьшение ее длины приводят к увеличению энергии связывания, а следовательно, и кристаллического поля.

3.1.4. Поверхность нанокристаллов: дефекты координации и барьерное ограничение

3.1.4.1. Сокращение длины связей в приповерхностном слое

На границе периодического потенциала, создаваемого кристаллической решеткой, наблюдается два типа краевых эффектов: первый – уменьшение координационного числа (КЧ) атомов на поверхности, и второе – возникновение поверхностного потенциального барьера. Л. К. Полинг и В. М. Гольдшмидт обнаружили, что при уменьшении координационного числа ионные и металлические радиусы атомов значительно уменьшаются. Сокращение радиуса атома при уменьшении координационного числа не зависит от природы химической связи или размерности частицы. Согласно Гольдшмидту ионные радиусы атомов уменьшаются на 3%, 4% и 12% при уменьшении координационного числа от 12 до 8, 6 и 4 соответственно. При дальнейшем уменьшении КЧ до 2 в димерах Ti и Zr связь сокращается на 30%, а в димерах V – на 40% (П. Дж. Фибельман,

1996 г.). По Гольдшмидту уменьшение длины связи в зависимости от координационного числа z описывается уравнением

$$c_i(z_i) = \frac{d_i}{d_0} = \frac{2}{1 + e^{(12-z_i)/8z_i}}. \quad (3.21)$$

Корреляция экспериментальных и расчетных значений длины связи как функции координационного числа иллюстрируется на рис 3.10.

Позднее по данным о межатомных расстояниях C–C в органических соединениях Полинг сформулировал соотношение:

$$r(1) - r\left(\frac{v}{z_0}\right) = 0.30 \log\left(\frac{v}{z_0}\right), \quad (3.22)$$

где $r(1)$ – радиус простой связи (половина расстояния между атомами в димере), $r(v/z)$ – радиус s -кратной связи ($s = (v/z)$), v – число валентных связей и z_0 – координационное число (только для эквивалентных связей). Нужно отметить, что теория Полинга содержит множество допущений и до некоторой степени получена эмпирически. Тем не менее, она во многих случаях дает хорошее согласие с экспериментом.

Аналогичный подход может быть применен и к поверхностным атомам твердого тела. Действительно, уменьшение координационного числа атома на поверхности частицы должно приводить к возникновению локально-избыточной (или наоборот недостаточной) электронной плотности, а следовательно, к сокращению длины связей с остальными атомами. Таким образом, уменьшение длины связей на поверхности вещества оказывается энергетически выгодным и значительно уменьшает удельную поверхностную энергию системы. Все это нашло экспериментальное подтверждение. Например, методом дифракции

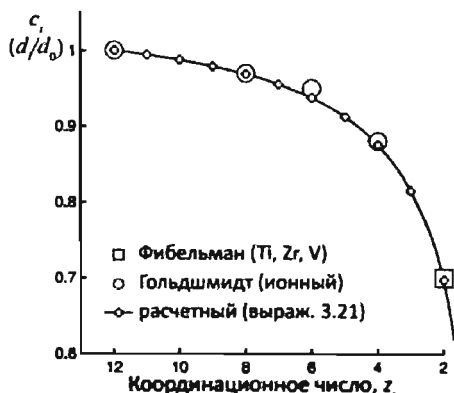


Рис. 3.10. Зависимость ионного радиуса от координации иона в соединениях согласно различным источникам

медленных электронов (LEED) было установлено ~10 %-ое уменьшение первого межслоевого расстояния на $(10\bar{1}0)$ поверхности частиц рутения, кобальта и рения. Такое изменение d находится в полном согласии с теоретическим расчетом по функциям плотности состояний. Межслоевое расстояние между первым и вторым слоем (111) поверхности алмаза оказалось на 30% меньше, чем d_{111} в объеме вещества. С помощью дифракции очень медленных электронов (VLEED) было обнаружено 4 – 12 %-ое сокращение длины связи

O–Cu на (001) поверхности кристалла и 10 %-ое сокращение на поверхности (110), что позднее получило подтверждение по результатам измерения поверхностного напряжения и модулей Юнга. Аналогичное сокращение межатомных расстояний во внешних атомных слоях наблюдается для большинства металлов, хотя в литературе встречаются и противоположные результаты. Например, для внешних слоев поверхности $\text{Be}(0001)$ и $\text{Mg}(0001)$ и связей в димерах элементов 12ой (II-*b*) группы периодической системы Zn, Cd и Hg было зафиксировано увеличение межатомного расстояния. В то же время из теории Полинга и Гольдшмидта следует, что длина связи зависит только от координационного числа атомов и не зависит от природы связи и образующих ее химических элементов.

3.1.4.2. Поверхностный потенциальный барьер

Потенциальный барьер поверхности ограничивает передвижение электронов в твердых телах. Форма потенциального барьера зависит от состояния атомов на поверхности и от наличия электронных ловушек, а его высота определяется работой выхода электрона с поверхности (ϕ на рис. 3.9). Тем не менее, наличие потенциального барьера не оказывает влияния на сильно локализованные валентные электроны или связывающие электронные пары. Следуя принципу неопределенности, уменьшение размерности (*Dim*) пространства, внутри которого происходит движение, увеличивает флуктуации момента (или кинетической энергии) частиц, но при этом почти не влияет на их среднее значение:

$$\begin{aligned}\Delta p &\propto \frac{\hbar}{Dim}, \\ p &= \bar{p} \pm \Delta p, \\ E_k &= \frac{\bar{p}^2}{2m_{e,h}}.\end{aligned}\tag{3.23}$$

Следовательно, наличие поверхностного потенциального барьера не вызывает заметного увеличения энергии свободно движущихся электронов.

3.1.5. Сокращение поверхностных связей, энергия связывания и отношение поверхности к объему

Рассмотрим структуру наночастицы, используя следующее приближение: пусть сферическая частица произвольного радиуса R включает K атомных слоев, при этом каждая i -ая атомная оболочка диаметром d_i (где i отсчитывается от поверхности к центру частицы) и толщиной R/K состоит из N_i атомов. Определим коэффициент сокращения межатомного расстояния как $c_i = d_i / d_0$. Очевидно, что параметр c_i будет зависеть от координационного числа и размера частиц

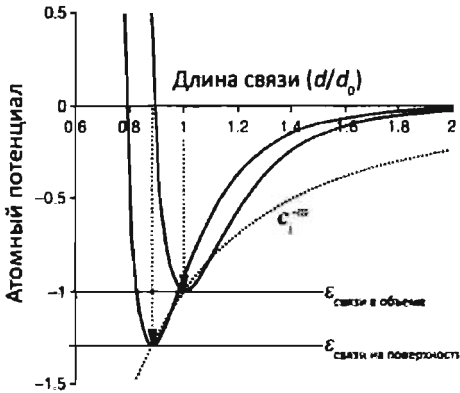


Рис. 3.11. Изменение энергии связи с уменьшением координации атомов на поверхности

(ввиду искривления поверхности). В таком случае энергия связывания растет обратно пропорционально c_i :

$$\epsilon_i = c_i^{-m} \epsilon_0, \quad (3.24)$$

где $m > 0$ – параметр, введенный для математического описания изменения энергии связывания с изменением длины связи (рис 3.11). Следует отметить, что увеличение энергии связывания на поверхности согласуется со спонтанным сокращением длины связи. В случае увеличения длины поверхностных связей (см. разд. 3.3.1) выражение 3.24 может быть распространено на область $c_i > 0$ и $m < 0$.

Для сферической частицы объем i -ой атомной оболочки пропорционален площади поверхности i -ой сферы: $V_i = 4\pi R_i^2 d_i$, где $R_i = K - (i - 0.5)d_0$, а полный объем сферы составляет $V = 4\pi(Kd_0)^3 / 3$. Тогда отношение числа атомов или объема i -ой атомной оболочки и соответствующего параметра полной сферы составляет

$$\gamma_i = \frac{N_i}{N} \approx \frac{V_i}{V} = \frac{4\pi[(K - (i - 0.5))d_0]^2 d_i}{(4/3)\pi(Kd_0)^3} = \frac{3}{K} \left(1 - \frac{i - 0.5}{K}\right)^2 c_i, \quad (R = Kd_0). \quad (3.25)$$

В общем случае отношение поверхности к объему для сплошной ($L = 0$) или полый ($L > 0$) наночастицы, сферической ($\tau = 3$), нитевидной ($\tau = 2$) или пластинчатой ($\tau = 1$) формы может быть выражено уравнением

$$\gamma_i(\tau, K, L) = \frac{\tau [K - (i - 0.5)]^{\tau-1}}{K^\tau - L^\tau} c_i, \quad (3.26)$$

в котором τ – размерность частицы, L – радиус полости внутри твердого тела. При этом значения $L > 0$ соответствуют полым структурам, таким как нанотрубки или оболочечные структуры. Учитывая, что K и L – целые числа, следует ожидать квантованного изменения свойств наноструктур при малых размерах частиц.

3.1.6. Зависимость зонной структуры от размера наночастиц

Любая физическая величина (свойство) Q для наночастицы может быть выражена как функция ее размера $Q(D)$. При стремлении размера частиц D к бесконечности (то есть при переходе к макрокристаллу) свойство вещества

будет стремиться к некоторому значению $Q(\infty)$. Значение $Q(D)$ связано с $Q(\infty) = N q_0$ следующим соотношением:

$$Q(D) = (N - N_s)q_0 + N_s q_s = N q_0 + N_s(q_s - q_0), \quad (3.27)$$

в котором $N_s = \sum N_i$ – число атомов в приповерхностных атомных оболочках, а удельные величины q_0 и q_s соответствуют величине Q , отнесенной к атомному объему вещества, внутри макрокристалла и на поверхности соответственно. Выражение (3.27) приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q(D)}{Q(\infty)} &= \frac{Q(D) - Q(\infty)}{Q(\infty)} = \frac{N_s}{N} \left(\frac{q_s}{q_0} - 1 \right) = \frac{\sum_i N_i (q_i - q_0)}{N q_0} = \\ &= \sum_i \gamma_i \left(\frac{q_i}{q_0} - 1 \right) = \sum_i \gamma_i \left(\frac{\Delta q_i}{q_0} \right), \end{aligned} \quad (3.28)$$

где γ_i определяет характер изменения свойств в нанокристаллах, а изменение соотношения $\Delta q_i / q_0$ по мере перехода от ядра нанокристалла к его поверхности является причиной изменения размерно-зависимых физических характеристик системы.

Зависимость потенциала кристаллического поля от размера наночастиц выражается уравнением

$$\frac{\Delta V(D)}{V(\infty)} = \frac{\Delta V(r, nN)}{V(r, nN)} = \sum_{i \leq 3} \gamma_i \frac{\Delta v(d_i)}{v(d_i)} + \frac{nV(D)}{N^2 v(d)} = \sum_{i \leq 3} \gamma_i (c_i^m - 1) + \frac{nV(D)}{N^2 v(d)}, \quad (3.29)$$

где $V(r, nN)$ – общая энергия связывания в твердом теле, состоящем из n частиц, каждая из которых в свою очередь состоит из N атомов.

Плотность энергии связывания $v(d_i)$ пропорциональна межатомной энергии связи ϵ , атомов на некотором равновесном расстоянии. Второе слагаемое суммы (3.29) описывает вклад межкластерного взаимодействия, который возрастает по мере уменьшения размера частиц и в случае наносистем может определять физические характеристики системы. Для одиночной частицы $V(D)=0$.

Таким образом, модель сокращения поверхностных связей рассматривает эффект уменьшения количества связей на поверхности как возмущение кристаллического поля. Соотношения (3.20), (3.26) и (3.29) демонстрируют изменение зонной структуры в наноразмерных системах, вызванное сокращением поверхностных связей и ростом отношения поверхности к объему, которое зависит от формы (τ , L), размера (K) частиц, а также от типа межатомного взаимодействия (m).

Основное различие между моделями, описывающими электронные свойства наноструктур, состоит в потенциалах, входящих в гамильтониан. Так, для

различных типов наноструктур общая энергия связывания может быть записана, включая следующие составляющие:

$$V = \begin{cases} V_{\text{атом}}, & (r \leq r_0), & \text{одиночный атом} \\ V_{\text{кв. точка}}, & (r \leq R), & \text{квантовая точка (I)} \\ V_{\text{кв. точка}} + V_{e-h} + V_R, & (r \leq R), & \text{квантовая точка (II)} \\ V_{\text{атом}} + V_{\text{кристалл}}, & (-\infty < r < \infty), & \text{протяженное тело} \\ V_{\text{атом}} + V_{\text{кристалл}}(1 + \delta_{\text{поверхн}}), & (r \leq R), & \text{наночастица} \end{cases}$$

Внутриатомный потенциал $V_{\text{атом}}$ обуславливает дискретность энергетических уровней изолированного атома, а движение электрона в этом потенциале описывается стоячей волной. Межатомный потенциал, или кристаллическое поле, $V_{\text{кристалл}}$, определяет все межатомные взаимодействия в твердых телах и жидкостях, включая и зонную структуру твердых тел. Таким образом, кристаллическое поле не может быть исключено из рассмотрения электронной структуры конденсированных сред. В то же время энергия связи электронно-дырочной пары V_{e-h} по порядку величины составляет $\sim 10^{-1}$ эВ, что пренебрежимо мало по сравнению с энергией межатомных связей (1-7 эВ). Преимуществом модели поверхностных связей является отсутствие приближений, что позволяет точно рассчитать поверхностную энергию наночастиц:

$$\delta_{\text{поверхн}} = \sum_i \gamma_i \frac{\Delta v(d_i)}{v(d_i)} + \frac{nV(D)}{N^2 v(d)} = \sum_i \gamma_i (c_i^{-m} - 1) + \frac{nV(D)}{N^2 v(d)}. \quad (3.30)$$

Действительно, оптические свойства полупроводниковых наночастиц во многом зависят от состояния поверхности. Так, многие поверхностные дефекты (например, посторонние адсорбированные атомы или точечные дефекты структуры) могут выступать в роли потенциальных ям или барьеров для дырок и электронов. Как правило, это приводит к деградации оптических свойств наносистем в связи с изменением времен рекомбинации и диссипацией энергии поглощенного излучения на примесных уровнях. Для улучшения оптических свойств наносистем обычно используют покрытие поверхности наночастиц веществом с большей шириной запрещенной зоны. В настоящее время достаточно распространенным является получение так называемых "core-shell" (ядро в оболочке) наноструктур, которые обладают значительно лучшими оптическими свойствами и значениями квантовых выходов люминесценции, сходными по эффективности с люминофорами на основе комплексов редкоземельных элементов. Например, частицы селенида кадмия покрывают слоем сульфида кадмия или внедряют их в полимерную органическую матрицу. Максимальный эффект достигается в улучшении люминесцентных свойств "core-shell" частиц. Так, для наноструктур CdSe/CdS квантовый выход люминесценции значительно (почти на порядок) превосходит эффективность люминесценции свободных наночастиц CdS или CdSe.

3.2. Фотонные кристаллы

Одним из наиболее интересных оптических эффектов, наблюдаемых в организованных наносистемах, является существование запрещенных зон в спектре собственных электромагнитных состояний ввиду пространственно-периодической модуляции диэлектрической проницаемости в объеме агрегированных массивов наночастиц. Такие структуры получили название фотонных кристаллов. Возникновение фотонной зонной структуры является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Эта периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение “фотонной запрещенной зоны” – спектральной области, в пределах которой распространение света подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях фотонного кристалла. Период модуляции диэлектрической проницаемости определяет энергетическое положение запрещенных зон (длину волны отражаемого излучения), тогда как ширина запрещенных зон определяется контрастом диэлектрической проницаемости.

В настоящее время исследования фотонных кристаллов принадлежат к числу самых молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы представляют огромный интерес как для фундаментальных исследований, так и для различных применений в оптической связи, лазерных технологиях как основа для создания принципиально новых устройств и приборов. В частности, благодаря наличию запрещенной зоны в заданной области частот на основе фотонных кристаллов можно создавать новые устройства для управления световыми потоками. Например, в результате брэгговского отражения от различных плоскостей в фотонном кристалле световой пучок с длинами волн из запрещенного спектрального диапазона расщепляется на несколько лучей. Отметим также, что в области полной фотонной запрещенной зоны невозможно спонтанное излучение света из-за отсутствия разрешенных состояний в спектре излучаемых фотонов. Таким образом, возможно создание композитов «фотонный кристалл/лазерная структура», в которых будет достигнут более высокий коэффициент полезного действия лазера за счет подавления спонтанного излучения.

Структуры с фотонной запрещенной зоной активно исследуются в связи с широким кругом практических приложений, включая управление спонтанным излучением, развитием брэгговских отражателей и чирпированных зеркал, низкороговых оптических переключателей и ограничителей, а также компактных оптических линий задержки. Возможности управления групповой и фазовой скоростью световых импульсов, а также увеличения эффективности нелинейно оптических процессов в таких структурах обуславливают перспективы использо-

вания фотонных кристаллов в телекоммуникационных системах. Так, например, обсуждались методы увеличения эффективности генерации второй гармоники за счет использования дисперсии многослойных периодических структур. Оптические удвоители частоты на основе пространственно-упорядоченных наноструктур позволяют достичь увеличения скорости роста сигнала второй гармоники как функции длины нелинейно оптической схемы по сравнению со структурами квазисинхронных взаимодействий и открывают возможности достижения высоких эффективностей удвоения частоты независимо от длины синхронизма в объеме нелинейного материала.

Фотонные кристаллы – одни из наиболее перспективных материалов для создания новых приборов квантовой электроники и вычислительной техники. Это, в частности, связано с тем, что фотоны являются самыми быстрыми носителями информации. Поэтому считается, что уже в недалеком будущем фотоны могут "заменить" электроны не только в системах передачи информации, но и в компьютерах (уже сейчас разрабатываются проекты по созданию оптического компьютера), что приведет к революционным изменениям во всей информационной технологии. Кроме того, использование фотонных кристаллов при конструировании телекоммуникационных систем может способствовать снижению коэффициента затухания оптических волокон, созданию низкопороговых лазерных излучателей видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, а также созданию сверхбыстрых оптических переключателей потоков информации и т.д.

В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов (в их числе многочисленные статьи в *Nature*, *Science*, *Physical Review Letters* и др.) удваивается каждый год. В последние годы регулярно проводятся специализированные международные конференции, целиком посвященные этой тематике. Ведущие фирмы мира прикладывают серьезные усилия для создания трехмерных фотонных кристаллов, удовлетворяющих требованию полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней ИК областях спектра. Однако, даже используя самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления, до настоящего времени не удалось изготовить совершенные фотонные кристаллы с толщиной более 30 структурных ячеек.

С точки зрения достижения необходимых фотонных свойств весьма перспективны нанокомпозиты на основе синтетических опалов, заполненных полупроводниковыми материалами. Это обусловлено как дешевизной и технологичностью приготовления достаточно совершенных опалов и композитов на их основе с толщиной более 100 и даже 1000 структурных ячеек, так и возможностью варьирования их оптических свойств.

3.2.1. Размерность фотонных кристаллов

Фотонные кристаллы принято различать по размерности модуляции профиля диэлектрической проницаемости. В зависимости от структуры кристалла выделяют одномерные (брегговские зеркала), двумерные и трехмерные фотонные кристаллы, характеризующиеся периодичностью в 1-м, 2-х или 3-х измерениях (рис. 3.12) соответственно.

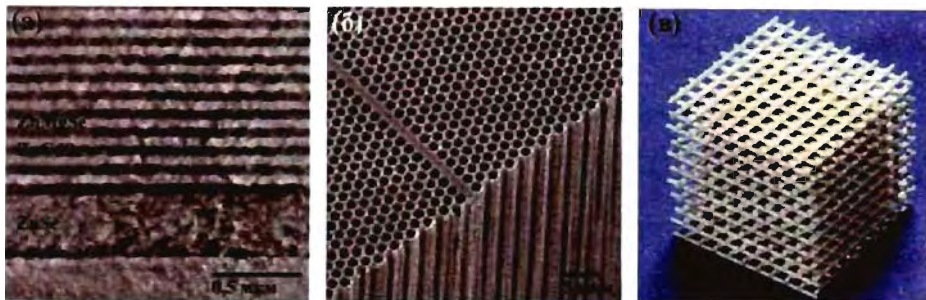


Рис. 3.12. Примеры фотонных кристаллов различной размерности:

- а – одномерный фотонный кристалл (поперечное сечение, постоянная решетки 0,15 мкм);
- б - двумерный фотонный кристалл на основе макропористого кремния (постоянная решетки 1,5 мкм, высота пор 100 мкм);
- в - трехмерный фотонный кристалл на основе синтетического опала (постоянная решетки 300 нм)

3.2.1.1. Фотонные запрещенные зоны

Формально фотонными кристаллами можно назвать и обычные кристаллы. У них изменение диэлектрической проницаемости обусловлено электронными оболочками атомов. Брэгговскому условию удовлетворяет рентгеновское излучение с длинами волн от 0,1 до 10 нм. Эффект брэгговского отражения рентгеновских волн лежит в основе рентгеноструктурного анализа. Волна, распространяясь по твердому телу, рассеивается на кристаллической решетке согласно векторному уравнению Лауэ–Брэгга

$$K' = K + b_{(hkl)}, \quad (3.31)$$

где K – волновой вектор падающей, K' – волновой вектор дифрагировавшей электромагнитной волны, $b_{(hkl)}$ – вектор обратной решетки кристалла, перпендикулярный плоскости кристалла с индексами Миллера h, k, l .

Легко показать, что закон Брэгга для отражения света от системы кристаллографических плоскостей, определяемых вектором обратной решетки b , можно получить из уравнения (3.31), учитывая, что межплоскостное расстояние d линейно связано с постоянной решетки. Отметим, что каждая система плоскостей рассеивает падающий свет в направлении, которое определяется векторами K и $b_{(hkl)}$.

Энергетическая ширина и размер телесного угла, соответствующие фотонной запрещенной зоне, определяются глубиной модуляции диэлектрической проницаемости и поэтому зависят от оптического контраста $\eta = \max(\epsilon_a / \epsilon_b, \epsilon_b / \epsilon_a)$, где ϵ_a, ϵ_b – диэлектрические постоянные материалов, формирующих фотонный кристалл.

В зависимости от величины контраста диэлектрической проницаемости и особенностей структуры, фотонные кристаллы могут в принципе обладать полной запрещенной зоной (рис. 3.13б, 3.14), псевдо-запрещенной зоной или стоп-зонами (рис. 3.13а, 3.14). Наличие полной запрещенной зоны означает, что в некотором спектральном диапазоне электромагнитные волны любой поляризации не могут войти в кристалл или выйти из него ни в одном кристаллографическом направлении. Псевдозапрещенная зона характеризуется тем, что условие невозможности входа/выхода в кристалл электромагнитных волн из определенного спектрального диапазона нарушается вдоль какого-либо направления (или нескольких направлений). Например, для ГЦК решетки пор в кристалле кремния полная фотонная запрещенная зона наблюдается в диапазоне $0,76 < \omega a / 2\pi c < 0,82$, а псевдозапрещенная зона при $\omega a / 2\pi c \approx 0,52$ (рис. 3.14). Под термином стоп-зона понимают диапазон длин волн, запрещенных для распространения в каком-либо определенном кристаллографическом направлении. Так, для направления $X \rightarrow L$ зоны Бриллюэна можно указать стоп-зону при $0,56 < \omega a / 2\pi c < 0,59$. Трехмерные фотонные кристаллы могут иметь полную запрещенную зону, псевдозапрещенную зону и всегда имеют стоп-зоны. Двумерные и одномерные фотонные кристаллы характеризуются только наличием стоп-зон.

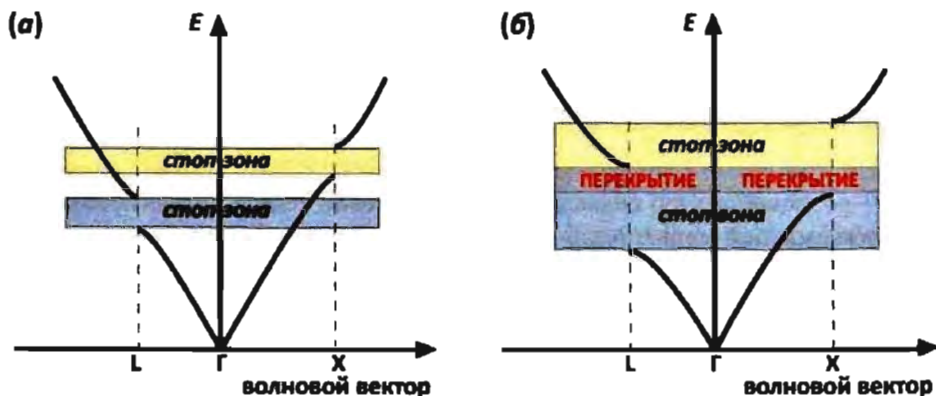


Рис. 3.13. Положение стоп-зон для направлений Г-L и Г-X в ГЦК-решетке не перекрывается (а) при малом контрасте, перекрывается (б) при достаточном контрасте диэлектрической проницаемости (формирование полной запрещенной зоны)

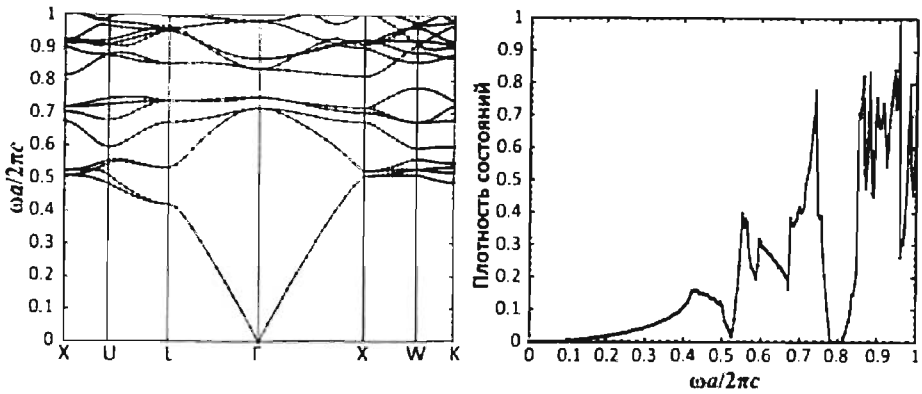


Рис. 3.14. Зонная структура и плотность фотонных состояний кристалла кремния с ГЦК решеткой сферических пор

3.2.2. Основы теории фотонных кристаллов: одномерный случай

Анализ периодических слоистых сред (одномерных фотонных кристаллов) чрезвычайно важен для понимания природы запрещенных зон в энергетическом спектре фотонного кристалла. Именно при таком рассмотрении особенно ясно проявляется аналогия между уравнениями Максвелла для периодического распределения диэлектрической проницаемости и уравнением Шредингера для периодического потенциала электронной плотности. Рассмотрим периодическую многослойную структуру, характеризующуюся периодической модуляцией диэлектрической проницаемости с параметром периодичности d и толщиной слоя a (рис. 3.15).

Уравнения Максвелла в одномерном случае приводят к соотношению

$$\frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\epsilon(x)}{c^2} \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial t^2}, \tag{3.32}$$

где диэлектрическая проницаемость $\epsilon(x) = \epsilon$ для слоев диэлектрика, $\epsilon(x) = 1$ для остального пространства.

Записывая временную зависимость в виде уравнения

$$E(x,t) = E(x) \exp(-i\omega t), \tag{3.33}$$

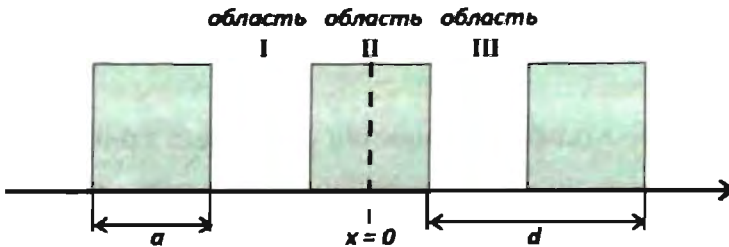


Рис. 3.15. Схема одномерного фотонного кристалла

имеем

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} + \frac{\varepsilon(x)\omega^2}{c^2} E(x) = 0. \quad (3.34)$$

С математической точки зрения уравнение (3.34) подобно уравнению Шредингера. В рамках такой аналогии диэлектрические слои можно рассматривать как области с отрицательной потенциальной энергией квантовой системы.

Так как $\varepsilon(x)$ не изменяется при параллельном переносе структуры на расстояние, равное постоянной решетки, то существует ограниченное решение уравнения (3.34), удовлетворяющее следующему равенству:

$$E(x+d) = \exp(igd) E(x), \quad (3.35)$$

где g – вектор Блоха.

Для каждой из областей I – III решение уравнения (3.35) может быть представлено в виде плоской волны:

$$\text{Область I,} \quad E_I(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad (3.36)$$

$$\text{Область II,} \quad E_{II}(x) = f \exp(ikx) + g \exp(-ikx), \quad (3.37)$$

$$\text{Область III,} \quad E_{III}(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad (3.38)$$

где $k = \omega/c$, $q = \sqrt{\varepsilon\omega}/c$.

Граничные условия при этом записываются в виде соотношений

$$\begin{aligned} E_I(x) &= E_{II}(x)|_{x=-a/2} & E'_I(x) &= E'_{II}(x)|_{x=-a/2} \\ E_{II}(x) &= E_{III}(x)|_{x=a/2} & E'_{II}(x) &= E'_{III}(x)|_{x=a/2}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Граничные условия (3.39) для двух границ раздела совместно с условием трансляционной инвариантности (3.35) позволяют найти дисперсионное соотношение для слоистой среды:

$$\cos(gd) = \cos[k(d-a)] \cos(qa) - \frac{1}{2} \left(\frac{k}{q} + \frac{q}{k} \right) \sin[k(d-a)] \sin(qa). \quad (3.40)$$

Соотношение (3.40) иллюстрирует природу фотонной запрещенной зоны в спектре фотонного кристалла. В рассматриваемом случае фотонная запрещенная зона возникает в области частот, в которой правая часть выражения (3.40) по модулю больше единицы.

3.2.3. Методы формирования фотонных кристаллов

Реализовать пространственную периодичность модуляции диэлектрической проницаемости в среде можно различными способами. Мы кратко рассмотрим три возможных подхода к созданию фотонных структур.

Во-первых, такая периодическая структура может быть «сконструирована» из веществ с разной диэлектрической проницаемостью. Примером такой конструкции является структура, созданная и исследованная Е. Яблоновичем в его первой работе по фотонным кристаллам. Для получения трехмерно-периодической решетки в диэлектрическом материале через маску высверливались цилиндрические отверстия таким образом, чтобы их сеть в объеме материала формировала гранецентрированную кубическую решетку пустот. При этом диэлектрическая проницаемость была модулирована с периодом ≈ 1 см во всех трех измерениях. Было обнаружено, что при условии совпадения масштабов модуляции диэлектрической проницаемости и длины волны зондирующего излучения (сантиметровый диапазон, $\nu \approx 10$ GHz) спектры пропускания содержат характерные полосы, обусловленные брэгговским отражением электромагнитных волн.

Другой способ создания фотонных кристаллов основан на использовании так называемых самоорганизующихся структур. К этому классу относят структуры, обычно состоящие из шаров, которые в процессе формирования кристалла образуют трехмерную плотную упаковку. Наиболее известными представителями этого класса являются коллоидные кристаллы и опалы. Коллоидные кристаллы представляют собой структуры, состоящие из сферических частиц (полистирола, полиметилметакрилата и др.), обычно находящихся в жидкой среде. Опалы (как природные, так и синтетические) состоят из плотноупакованных шаров α -SiO₂. Следует отметить возможность получения инвертированных структур на основе опала, в которых отражающее вещество заполняет пустоты плотноупакованной шаровой упаковки (ПШУ). В этом случае исходная матрица диоксида кремния обычно удаляется методом вытравливания для получения максимального диэлектрического контраста, который определяет ширину запрещенных фотонных зон.

Третий способ основан на использовании фоточувствительных материалов, в которых с помощью монохроматического излучения может быть записана периодическая решетка за счет изменения показателя преломления вещества под действием света. Хотя этот способ пока не получил широкого распространения в «фотонной технологии», он представляет значительный интерес, т.к. позволяет получить идеально упорядоченные фотонные структуры для видимого диапазона электромагнитных волн. Идеальная периодичность обусловлена тем, что период решетки определяется периодом «записывающей» световой волны.

Особое внимание следует уделить природным объектам, обладающим свойствами фотонных кристаллов. Среди них наиболее известны природные опалы и перламутр, хотя проявление фотонных свойств встречается и в живой природе (рис. 3.16). Характерное для фотонных кристаллов явление ирризации (радужная игра цвета) наблюдается у некоторых бабочек (*Vanessa kershawii*, *Morpho ghetenor*), у морского червя (*Genus aphrodita*) и у некоторых других

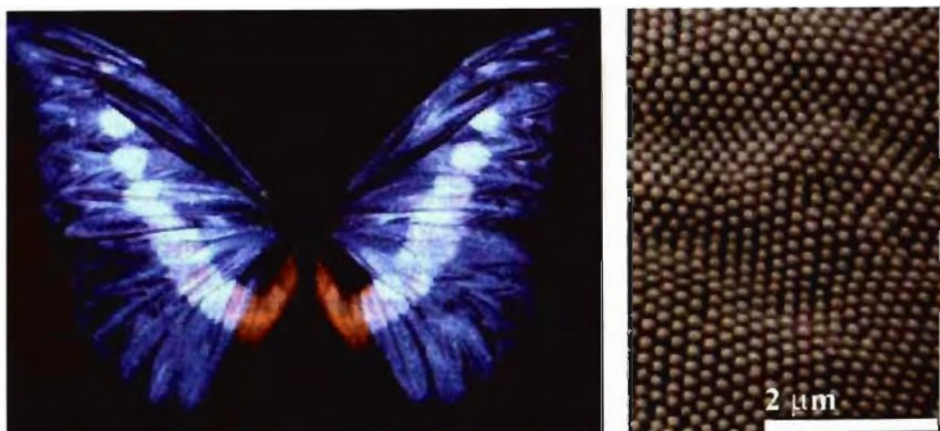


Рис. 3.16. Иризация крыльев бабочки *Vanessa kershawi* и микрофотография поверхности крыла видов организмов. Развитие этого признака у биологических видов легко понять, учитывая сложные процессы в ходе биологической эволюции. И хотя очевидно, что возникновение фотонной структуры является следствием процессов самоорганизации, истинная причина и механизм ее формирования до сих пор остается неясным. Важно подчеркнуть саму возможность передачи “умения” живых организмов искусственно создавать пространственно-упорядоченные системы на уровне ДНК.

3.2.4. Опалы как шаблон для создания фотонных кристаллов

Среди описанных выше пространственно-периодических структур особое внимание привлекают синтетические опалы, обладающие набором свойств, важных для создания и исследования трехмерных фотонных кристаллов. Как уже говорилось выше, реализация полной фотонной запрещенной зоны возможна только в трехмерных фотонных кристаллах с относительно большим значением диэлектрической проницаемости (для наблюдения полной запрещенной зоны в кристаллах с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой величина контраста η должна превышать 8.5). Причем для образования фотонной запрещенной зоны необходимо, чтобы в дифракционном процессе принимало участие как можно большее число слоев решетки. Поэтому материалы фотонных кристаллов должны быть прозрачны в спектральном диапазоне, соответствующем фотонной запрещенной зоне. Таким образом, для создания структур с ярко выраженными фотонными свойствами необходимо использовать компоненты с сильно различающимися значениями вещественных частей диэлектрических проницаемостей и, по возможности, минимальными значениями их мнимых частей.

3.2.4.1. Природные опалы

Опал – один из наиболее известных ювелирных камней. Его название происходит от латинского «опалус» – драгоценный камень. Считается, что опал был известен еще в 250 г. до н. э. Опалы характеризуются разнообразной игрой цвета, в связи с чем выделяют ряд разновидностей благородного опала. Опал представляет собой гидрогель двуоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием воды, имеющий следующий химический состав: SiO_2 – 65–90 масс. %; H_2O – 4,5–20 %; Al_2O_3 – до 9 %; Fe_2O_3 – до 3 %; TiO_2 – до 5 %. Иногда в опалах присутствуют примеси органического вещества. Опалы могут быть бесцветными или окрашенными в белый, желтый, зеленый, красный, коричневатый и черный цвета. Окраска опалов может быть вызвана примесями железа, никеля, марганца и др. Для опалов характерен блеск, а также опалесценция. Твердость опала составляет 5,5–6 по шкале Мооса, т.е. он очень хрупок. Показатель преломления 1,44–1,46. Плотность 1,8–2,3 г/см³.

Развитие методов электронной микроскопии позволило установить, что благородные опалы состоят из однородных по размеру сферических частиц $\alpha\text{-SiO}_2$ диаметром 150–450 нм, которые, в свою очередь, образованы из более мелких глобулярных структур диаметром 5–50 нм (рис. 3.17). Пустоты упаковки сфер $\alpha\text{-SiO}_2$ заполнены аморфным оксидом кремния. Интенсивность дифрагированного света определяется “идеальностью” упаковки микросфер и различием в показателях преломления кристаллического и аморфного оксида кремния. Наиболее заметная иризация наблюдается для черных опалов, различие в показателях преломления для которых составляет ~0,02. Образование опала в природе связано с гидротермальными процессами или выветриванием. Благородные опалы встречаются крайне редко. Даже в весьма богатых месторождениях Австралии благородные разновидности опала составляют не более 1%.

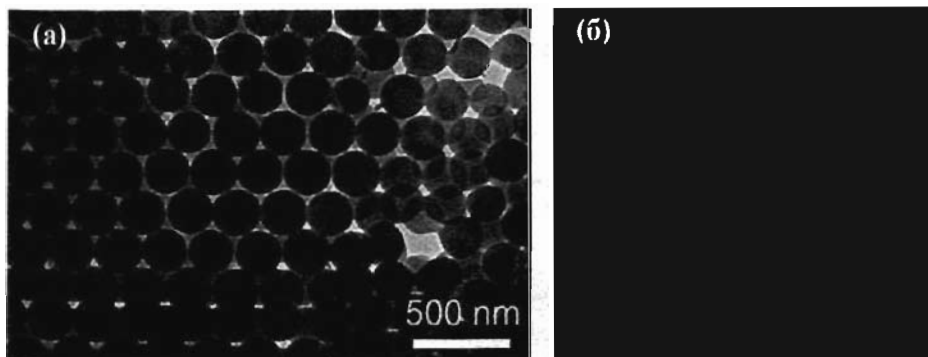


Рис. 3.17. Микрофотографии опала в просвечивающем режиме, иллюстрирующие упаковку микросфер (а) и внутреннюю структуру опаловых шаров (б)

3.2.5. Синтетические опалы

Технологический процесс выращивания синтетических опалов можно разделить на несколько стадий. На первом этапе проводится синтез монодисперсной ($D \approx 5\%$) суспензии сферических частиц диоксида кремния со средним диаметром 200 – 1000 нм. Внутренняя структура таких частиц является фрактальной, т.е. частицы SiO_2 состоят из плотноупакованных сфер меньшего размера диаметром в несколько десятков нанометров, которые в свою очередь образованы полигидроксикомплексами кремния, включающими 10–100 атомов. Суспензия частиц в воде остаривается несколько месяцев в специализированных емкостях, в ходе чего происходит осаждение частиц под действием силы тяжести (рис. 3.18а) с образованием плотноупакованной периодической структуры (рис. 3.18б). Полученный осадок высушивают и отжигают при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ для придания образцу большей плотности и твердости. Обычно размеры синтезированных опалов составляют несколько сантиметров в основании и до одного сантиметра по высоте.

Известно, что объем, приходящийся на долю пустот, в идеальной ПШУ составляет 26 %. Однако синтетические опалы характеризуются меньшей пористостью, так как при спекании сферических частиц происходит их размягчение и деформация в точках соприкосновения сфер (рис. 3.18в). При этом они сохраняют открытую пористость ПШУ, что позволяет заполнять такие структуры различными материалами.

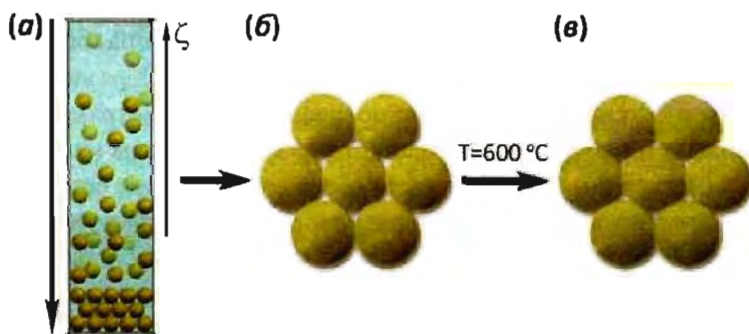


Рис. 3.18. Стадии выращивания синтетических опалов: (а) – осаждение частиц из суспензии. (б) – высушивание. (в) – отжиг образца

3.2.6. Кристаллическая структура синтетических опалов

В синтетических опалах сферические частицы диоксида кремния образуют высокоупорядоченные гексагональные плотноупакованные (ГПУ) слои перпендикулярно направлению оси роста фотонного кристалла (рис. 3.19). В случае трехмерной плотной упаковки возможны различные положения слоев:

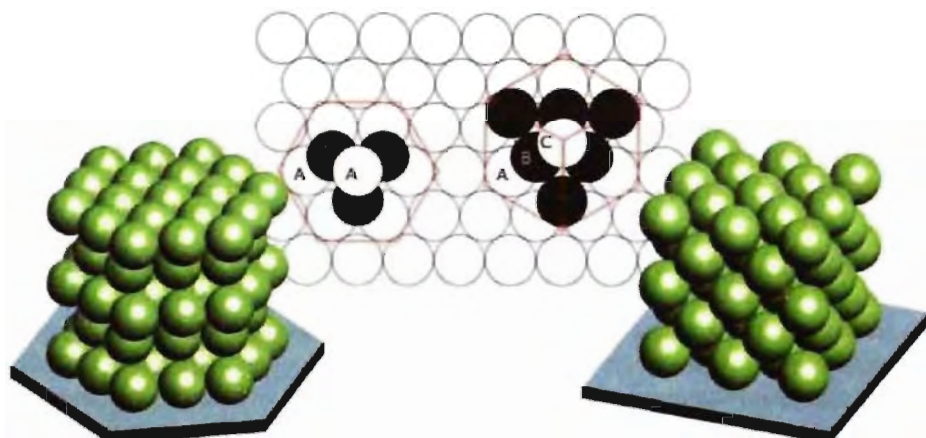


Рис.3.19. Формирование плотноупакованной структуры сферических частиц: периодичность плотноупакованных слоев в гексагональной и кубической структурах, а также результирующие ГПУ (АВАВ...) и ГЦК (АВСАВС...) упаковки

периодическое чередование слоев в последовательности АВСАВС... соответствует ГЦК решетке, последовательность АВАВАВ... формирует ГПУ решетку (рис. 3.19; 3.20). Точный расчет электростатических взаимодействий однородных по размеру сфер диоксида кремния показывает предпочтительность трехслойной (ГЦК) упаковки (рис. 3.20). Тем не менее, ввиду малого энергетического выигрыша и значительной роли тепловых флуктуаций в процессе роста синтетического опала последовательность чередования слоев вдоль оси роста образца во многом подчиняется вероятностному закону. При этом может образовываться плотноупакованная структура, неупорядоченная вдоль оси роста образца с произвольным порядком следования гексагональных слоев, например АВАСВАСА... В связи с этим структура опалов не является ни идеальной ГЦК, ни идеальной ГПУ решеткой. Благодаря случайной упаковке слоев в направлении

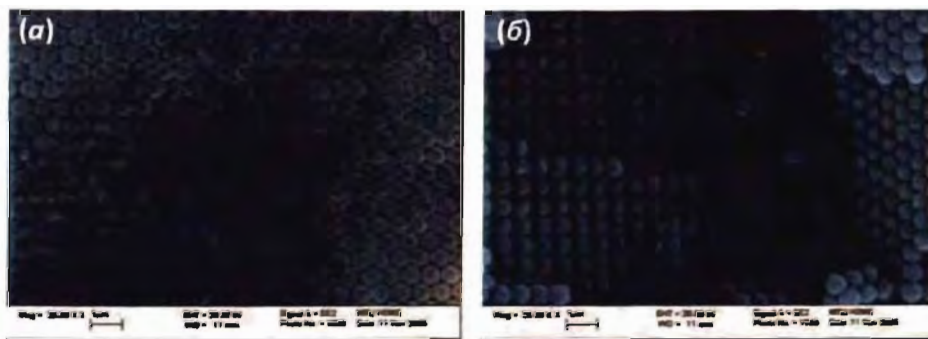


Рис. 3.20. Микрофотографии синтетического опала. Грани (111) – (а) и (100) – (б)

оси роста в реальной кристаллической структуре опалов система ростовых плоскостей (111), перпендикулярных направлению оси роста, принципиально отличается от трех других систем плоскостей ГЦК решетки (-111), (1-11) и (11-1). Кроме того, случайное чередование ростовых слоев в синтетических опалах часто приводит к образованию двойниковых ГЦК структур, например ...ABCABCACBACBA....

3.2.7. Фотонные кристаллы на основе синтетических опалов

Синтетические опалы являются модельными объектами для разработки и исследования новых пространственно-периодических структур, обладающих нелинейными оптическими свойствами. К таким структурам относятся композиты на основе опалов, в которых поры заполнены различными диэлектрическими, полупроводниковыми или металлическими соединениями, а также инвертированные опалы. Оптические свойства этих систем определяются размером плотноупакованных частиц, а также диэлектрическими проницаемостями компонентов.

Впервые существование стоп-зон в синтетических опалах было экспериментально продемонстрировано Л.А. Самойловичем в 1995 году. В спектре пропускания, измеренном при нормальном падении света на поверхность образца, наблюдается глубокий провал с минимумом при 2,27 эВ (рис. 3.21а). При этом же значении энергии наблюдается максимум в спектре отражения при

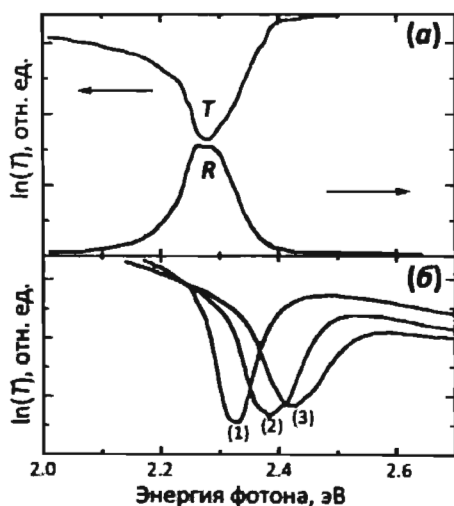


Рис. 3.21. Спектры пропускания и отражения фотонных кристаллов при нормальном падении света (а); спектры пропускания при углах падения 5° , 15° и 30° – кривые 1, 2 и 3 соответственно (б)

угле падения света на образец, близком к нормальному. Полуширины линий также находятся в хорошем согласии. Изменение спектров пропускания в зависимости от угла падения света позволяет сделать вывод, что наблюдаемые полосы определяются не поглощением света, а отражением в результате интерференции на решетке, образованной периодической структурой опала (рис. 3.21б). В результате образуется фотонная запрещенная зона (стоп-зона) для данного направления распространения света, т.е. определенного волнового вектора фотона.

При падении света на ростовую поверхность синтетического опала дифракция происходит на системе плоскостей (111), с вектором обратной

решетки $b_{(111)}$, параллельным направлению из центра Γ зоны Бриллюэна ГЦК структуры в точку L (направление $[111]$). Спектры, полученные для различных углов отражения θ' (от 12° до 28°) при освещении опала белым светом под углом $\theta = 20^\circ$ (рис. 3.22), иллюстрируют смещение дифракционного максимума в соответствии с модифицированным законом Брегга–Вульфа:

$$\lambda = \frac{2d}{k} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \Theta}. \quad (3.41)$$

Угловые зависимости дифракции, полученные в результате обработки этих спектров, а также угловые зависимости интенсивности рассеяния монохроматического света приведены на рис. 3.22б. Кривая 1 на этом рисунке показывает зависимость интенсивности света от угла θ' в максимумах спектральных полос отражения (рис. 3.22а). Абсолютный максимум рассеяния наблюдается при длине волны 560 нм в направлении $\theta' = \theta = 20^\circ$, которое соответствует зеркальному отражению.

Однако отклонение длины волны падающего пучка или угла, под которым происходит брегговское отражение, от оптимальных значений приводит к значительному уменьшению интенсивности дифракционного максимума. Увеличения эффективности отражения можно достигнуть увеличивая контраст диэлектрической проницаемости материалов, составляющих фотонный кристалл. Наиболее перспективным в настоящее время подходом к созданию трехмерных регулярных наносистем является матричный (или темплатный) метод (см. разд. 4.1.1. и 4.5). Суть метода состоит в контролируемом заполнении пор в мезопористых материалах – матрицах с упорядоченной подрешеткой полостей и каналов.

Наиболее часто в качестве исходных матриц для создания фотонных кристаллов используют синтетические опалы, структура которых имеет трехмерную подрешетку взаимосвязанных наноразмерных пор, образуя-

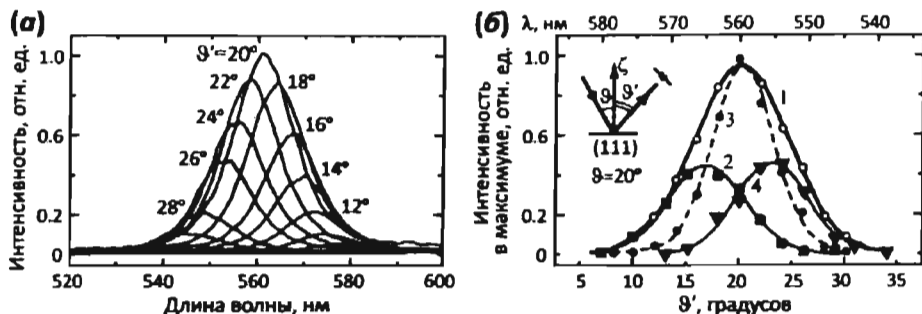


Рис. 3.22. Спектры дифракционного рассеяния на системе ростовых плоскостей опала (111) (а); спектрально-угловая зависимость интенсивности дифракции при освещении белым светом (1) и угловая зависимость интенсивности отражения при облучении монохроматическим светом с длинами волн $\lambda = 550$ (2), 560 (3) и 570 (4) нм (б)

щихся между плотноупакованными шарами диоксида кремния. Размеры пор варьируются в пределах сотен нанометров, размеры связывающих поры каналов достигают десятков нанометров. Опалы характеризуются открытой пористостью, а следовательно, подрешетка пор в них доступна для заполнения другими веществами. Основным требованием к формированию нанокомпозитов на основе фотонных кристаллов является полнота заполнения пористой структуры, что накладывает существенные ограничения на выбор метода синтеза. Для заполнения пористой структуры обычно используют расплавные методы (пропитка расплавами или метод внедрения из раствора в расплаве), пропитку сильно концентрированными растворами с последующим выпариванием растворителя, заполнение фотонного кристалла коллоидным раствором наночастиц, внедрение соединений в гидротермальных и сверхкритических условиях и т.д.

В качестве внедряемых веществ перспективно использовать полупроводниковые или диэлектрические материалы с высокими показателями преломления, такие как Si, Ge, GaP, GaN, ZnO, ZrO₂, WO₃ и др. При этом контроль степени заполнения пор веществом позволяет изменять среднюю диэлектрическую проницаемость композита и таким образом "перестраивать" положение фотонной запрещенной зоны опала. Дальнейшего увеличения диэлектрического контраста можно достигнуть с помощью селективного вытравливания SiO₂ из композита. Полученные таким образом пространственно-упорядоченные наноструктуры называют обращенными или инвертированными опалами (рис. 3.23). В соответствии с параметрами ПШУ, инвертированные опалы характеризуются достаточно высокой пористостью: более 74 % объема их структуры составляет пустое пространство. Согласно теоретической оценке, при оптическом контрасте больше 2,8 (реализуемом для кремниевого инвертированного опала, где $n_{Si}/n_{\text{возд}} \sim 3.5$) возможно достижение полной фотонной запрещенной зоны.

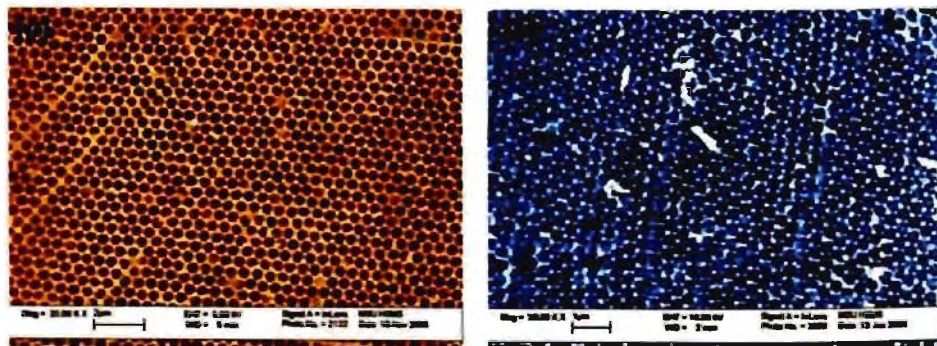


Рис. 3.23. Микрофотографии инвертированных опалов SiO₂ и WO₃

3.2.8. Материалы на основе фотонных кристаллов. Области применения

Наиболее широкое распространение среди материалов, обладающих свойствами фотонных кристаллов, получили покрытия и краски на основе коллоидных микросфер. Уже сегодня можно приобрести эмали и лаки, при высыхании которых образуется пленка, ярко переливающаяся на солнце при изменении угла падения света. Особое внимание таким краскам уделяют специалисты автомобильной промышленности. Структура традиционных шелковых ковров, производимых в Тунисе, навела современных дизайнеров на мысль о создании новых видов тканей, окраска которых определяется сложной микроструктурой.

Опалоподобные структуры на основе полупроводниковых материалов оказываются крайне интересны с точки зрения их люминесцентных свойств, а именно, воздействия пространственной периодичности профиля диэлектрической проницаемости на характеристики спонтанной эмиссии света. Перспективы практического применения таких нанокompозитов в качестве элементов светодиодов и лазеров с низкороговой накачкой определяются возможностью управления вероятностью спонтанного излучения. Например, в пространственно-организованных системах люминесцентных частиц, максимум излучения которых соответствовал ширине запрещенной зоны фотонного кристалла, было установлено увеличение времени жизни возбужденного состояния.

Однако для решения многих прикладных задач необходимо научиться изменять свойства фотонных кристаллов в реальном времени с помощью внешних воздействий (например, приложением электрического или магнитного полей, механической деформации, нагрева). Одним из подходов к реализации этой задачи является заполнение пористой структуры опалов функциональными материалами (например, фото- или электрохромными веществами). В опалах, заполненных жидкокристаллическими фазами, диэлектрическая проницаемость которых зависит от температуры, была продемонстрирована возможность перестройки положения фотонной запрещенной зоны при нагревании. Однако инерционность жидких кристаллов ограничивает их применение миллисекундным диапазоном. Переход в область более коротких времен релаксации связан с поиском материалов, в которых диэлектрическая проницаемость может быть изменена внешним воздействием в нано-, пико- и фемтосекундном диапазонах. В связи с этим большой интерес представляет создание фотонных кристаллов на основе веществ, претерпевающих фазовые переходы при внешних воздействиях. При фазовом переходе действительная часть диэлектрической проницаемости существенно изменяется, что, в свою очередь, позволяет изменять свойства фотонного кристалла.

С теоретической точки зрения весьма интересным является создание фотонных кристаллов, обладающих металлической проводимостью. Согласно расчетам,

зонная структура металлического фотонного кристалла имеет полосу пропускания электромагнитных волн, обусловленную специфической структурой среды. Кроме того, электропроводность таких объектов позволяет ожидать появления новых нелинейных эффектов в частотной зависимости фотонных свойств материала (при совпадении частоты переменного электрического поля с энергией фотонной запрещенной зоны), включая зависимость поглощения света от формы электрических импульсов.

Синтетические опалы, заполненные магнитными веществами, могут, в перспективе, являться альтернативой современным сред хранения и обработки информации с высокой (до 100 Тб/см^3) плотностью размещения активных элементов.

В связи с этим одно из основных направлений развития современных нанотехнологий базируется на использовании уникальных свойств пространственно-упорядоченных наноструктур и построении на их основе оптических аналогов элементов микроэлектроники (проводников, диодов, транзисторов, элементов памяти и т.п.). Во многом такие исследования определяются идеей разработки элементной базы для создания квантовых компьютеров и нейронных сетей. И хотя текущий уровень развития технологий пока весьма далек от непосредственной реализации таких проектов, можно отметить несомненную важность данной области для вычислительных систем будущего и их перехода на качественно новый уровень.

3.3. Магнитные свойства наносистем

В отличие от оптических магнитные свойства наносистем определяются не только размерами частиц и их морфологией, но и характером взаимодействия как между частицами, так и между частицами и матрицей. Наибольший интерес для исследований представляют магнитоупорядоченные нанокристаллические материалы, такие как ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики, поскольку их свойства значительно изменяются при уменьшении размеров магнитных частиц. В то же время магнитные свойства диамагнетиков и парамагнетиков практически не зависят от размерного фактора.

Магнитные наноматериалы разделяют по типу организации системы и факторам, определяющим ее магнитные свойства (рис. 3.24), на следующие группы:

А. Изолированные невзаимодействующие магнитные частицы (магнитные жидкости, композиты “ферромагнетик/немагнитный диэлектрик” с низкой концентрацией магнитной фазы). Свойства наносистемы определяются только размерным фактором.

В. Наночастицы “ядро в оболочке” (нанопорошки металлов, покрытые слоем соответствующего оксида). Свойства наносистемы полностью определяются характером взаимодействия ядра с оболочкой.

С. Магнитные частицы в магнитоактивной или неактивной матрице. Свойства наносистемы определяются как размерами частиц, так и характером их взаимодействия с матрицей и друг с другом.

Д. Наносистемы с высокой концентрацией наночастиц (самоорганизованные наносистемы). Свойства определяются межчастичными взаимодействиями.

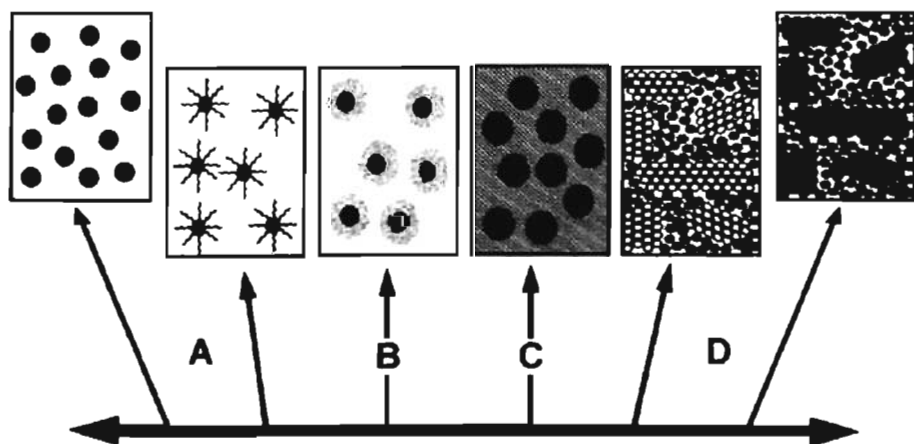


Рис. 3.24. Схематический вид магнитных наноструктур с различным типом организации

Ферромагнитные системы описывают с использованием нескольких параметров, определяющих их свойства. К ним относят намагниченность насыщения M_S , остаточную намагниченность M_R , коэрцитивную силу H_C и форму петли гистерезиса (рис. 3.25). При этом намагниченность насыщения определяется магнитным моментом каждого атома в системе, их взаимным расположением и фактически не зависит от размерного фактора. В то же время значение коэрцитивной силы и форма петли магнитного гистерезиса во многом определяются размером и формой частиц. Изменение намагниченности материала во внешнем магнитном поле связано с переходом через некоторый энергетический барьер, а каждый физический механизм, ответственный за энергетический барьер, имеет свойственную ему размерную величину (корреляционный радиус). Выделяют три фундаментальных характеристических размера, связанных с процессом перемагничивания: длину кристаллической анизотропии l_K , протяженность внешнего магнитного поля l_H и магнитостатическую длину l_S , которые определяются следующими соотношениями:

$$l_K = \sqrt{\frac{J}{K}} \quad l_H = \sqrt{\frac{2J}{HM_S}} \quad l_S = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_S^2}}, \quad (3.42)$$

где J – плотность обменной энергии, K – константа магнитной анизотропии объемного материала, H – напряженность внешнего магнитного поля, M_S – намагниченность насыщения. Если существует более чем один тип энергетического барьера, то доминируют магнитные свойства с наименьшей величиной характеристического размера. Для большинства магнитных материалов это значение составляет от 1 до 100 нм. Например, у никеля в поле 1000 Э при комнатной температуре $l_S \approx 8$ нм, $l_K \approx 45$ нм, $l_H \approx 19$ нм.

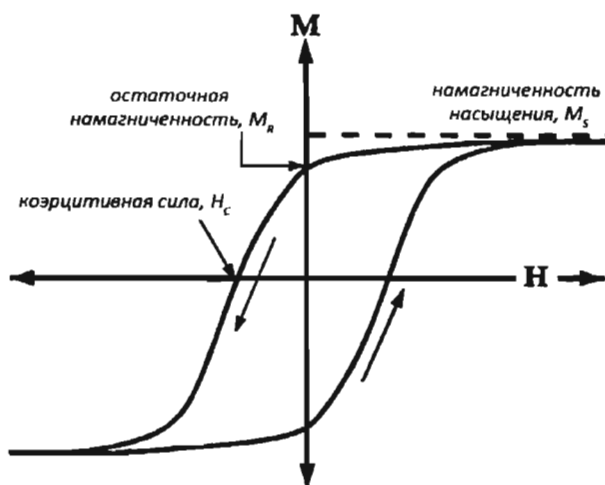


Рис. 3.25 Петля гистерезиса и основные параметры ферромагнитных материалов

3.3.1. Доменная структура ферромагнитных материалов

Наибольшее изменение магнитных свойств наноматериалов связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц. Магнитный домен – это область вещества, в пределах которой все нескомпенсированные электронные спины атомов ориентированы в одном направлении. Домены разделены в пространстве доменными стенками, имеющими характеристическую толщину и энергию, связанную с их формированием и существованием. На рис. 3.26 представлены возможные конфигурации доменов в ферромагнитных материалах. При приложении внешнего магнитного поля магнитный момент образца может увеличиваться в результате движения доменных стенок или вращения вектора намагниченности (рис. 3.27). Первый из механизмов осуществляется в слабых магнитных полях: в этом случае объем доменов, ориентированных вдоль направления поля, увеличивается. Второй процесс доминирует при приложении сильных магнитных полей, которые заставляют магнитные моменты вращаться по направлению поля. Кривая намагничивания со схематичным изображением доменной структуры на каждой стадии намагничивания представлена на рис. 3.28. В размагниченном состоянии домены распределены хаотически, так что средняя намагниченность равна нулю. При приложении магнитного поля домен, намагниченность которого ближе всего к направлению поля, начинает расти за счет других доменов благодаря движению доменных стенок.

Поскольку на первой стадии намагничивания перемещение стенок является обратимым, то при удалении поля намагниченность проходит тот же путь, и материал возвращается в размагниченное состояние, а магнитного гистерезиса не наблюдается. Свободному движению доменных стенок препятствуют дефекты решетки или дислокации, а объединенная магнитостатическая энергия, которой обладают несовершенства кристалла, обуславливает гистерезис магнитных свойств и определяет коэрцитивную силу материала. Увеличение внешнего поля

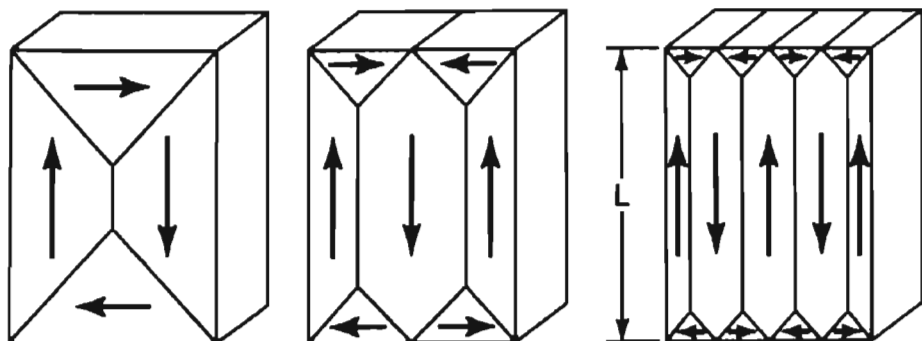


Рис. 3.26 Примеры доменных структур в ферромагнетиках

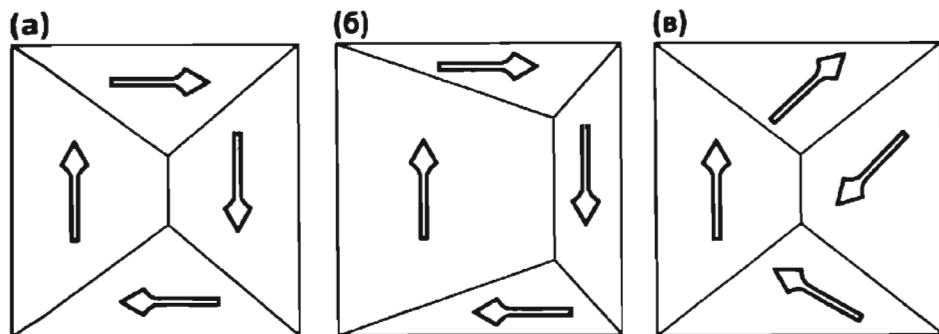


Рис. 3.27 Изменение доменной структуры под действием постоянного магнитного поля в ходе различных механизмов: а) исходная конфигурация, б) рост доменов, в) вращение доменов

выше значения H_c будет приводить к полному устранению доменных стенок из образца с образованием единого домена, намагниченность которого направлена вдоль оси легкого намагничивания. Дальнейший рост намагниченности происходит только путем вращения вектора магнитного момента от направления оси легкого намагничивания в направлении приложенного поля. В кристаллах с высокой магнитокристаллической анизотропией для достижения насыщения требуются большие поля. При уменьшении внешнего поля вектор магнитного момента частицы возвращается в положение вдоль оси легкого намагничивания, и магнитный момент в направлении, параллельном приложенному полю, уменьшается. Поскольку вращение магнитного момента не связано с движением доменных стенок, то этот процесс является полностью обратимым. Далее размагничивающее поле в образце инициирует рост магнитных доменов, что

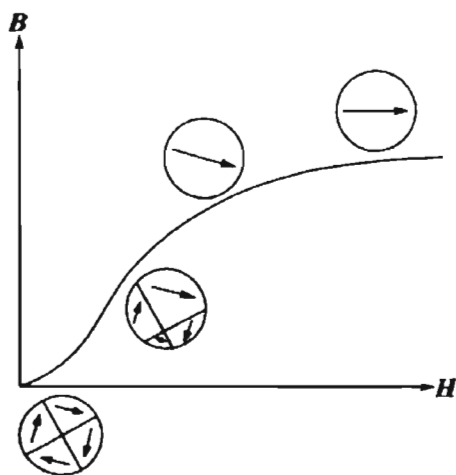


Рис. 3.28. Изменение доменной структуры в процессе намагничивания ферромагнитного материала

приводит к частичному размагничиванию образца. Однако из-за рассеяния энергии на дефектах решетки доменные стенки не возвращаются в исходное положение, в результате чего кривая намагниченности проявляет гистерезисное поведение, а образец остается намагниченным даже при полном устранении поля. Коэрцитивная сила определяется как дополнительное магнитное поле, которое нужно приложить в противоположном направлении, чтобы уменьшить намагниченность образца до нуля.

Характеристики петли магнитного гистерезиса ферромагнетиков во многом определяют области их применения. Так, магнетики, используемые в трансформа-

торах, электромоторах и т.д., подвергаются воздействию переменного магнитного поля высокой частоты и перемагничиваются много раз в секунду, что приводит к перегреву рабочего тела и высоким потерям энергии за счет ее рассеивания на дефектах решетки. Величина потерь, равная величине тепловой энергии, выделяемой в течение каждого цикла перемагничивания, пропорциональна площади петли гистерезиса. В связи с этим для использования магнетиков в электромоторах необходимо минимизировать площадь петли гистерезиса и, соответственно, коэрцитивную силу материала. Магнетики с такими характеристиками называют магнитомякими материалами. С другой стороны, для использования магнетиков в качестве постоянных магнитов, устройств хранения информации или частей высокополевых системы требуются высокие значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Такие материалы называют магнитножесткими магнетиками.

Магнитные свойства многодоменных материалов во многом определяются динамикой доменных стенок. Образование доменной структуры в объемных веществах обусловлено наличием размагничивающего фактора, тогда как при переходе на наноуровень энергия доменной стенки значительно превосходит энергию размагничивания, и формирование доменной структуры оказывается энергетически не выгодным (рис. 3.29). Характерная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц приведена на рис. 3.30. При уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок значительно уменьшается, что соответствует росту коэрцитивной силы. Это продолжается до тех пор, пока частица не достигнет однодоменного размера, что соответствует максимальной коэрцитивной силе $H_{c,max}$. Ниже этого критического размера D_{crit} образование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и изменение намагниченности может происходить либо за счет образования стенок в приложенном поле, либо за счет когерентного поворота всех спинов в частице. Критический размер частицы D_{crit} , при котором достигается $H_{c,max}$, оценивается по уравнению

$$D_{crit} = \frac{1,9}{M_s} \sqrt{\frac{10cI}{\mu_0 z N_d}}, \quad (3.43)$$

в котором c – постоянная, зависящая от кристаллической структуры решетки, I – обменная постоянная, z – постоянная решетки, $N_d = -H_d/M_R$ – коэффициент

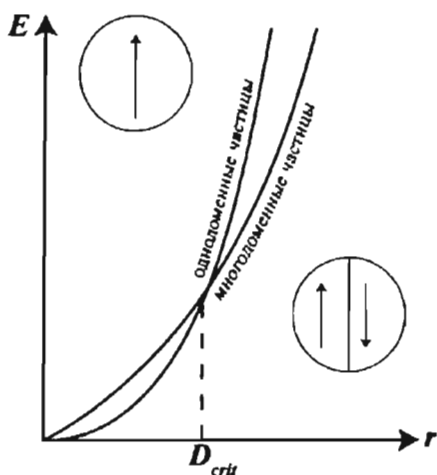


Рис. 3.29. Относительная стабильность одно- и многодоменных частиц

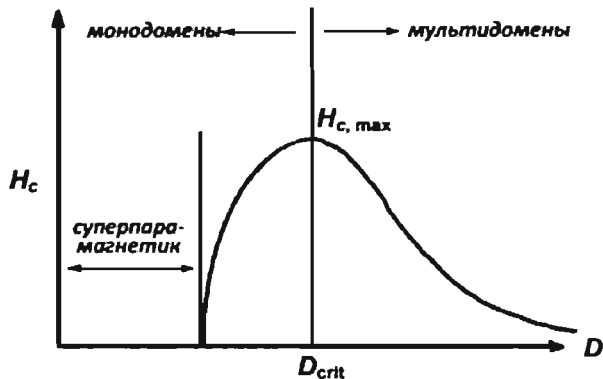


Рис. 3.30. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

размагничивания при напряженности размагничивающего поля H_d . Например, для сферических частиц Fe, Co и Ni величина D_{crit} составляет 14 нм, 70 нм и 50 нм соответственно, а для Fe_3O_4 и $\gamma-Fe_2O_3$ — 128 и 166 нм. Необходимо отметить, что анизотропные (не сферические) частицы могут переходить в однодоменное состояние при больших геометрических размерах, чем сферические частицы.

По мере дальнейшего уменьшения размера наблюдается спад коэрцитивной силы до нуля, и динамика спинов становится все более подверженной влиянию тепловых флуктуаций. В совокупности малые частицы ведут себя подобно парамагнитному веществу с большим магнитным моментом. При этом вещество переходит в суперпарамагнитное состояние, причем такой переход является магнитным фазовым переходом второго рода.

3.3.2. Суперпарамагнетизм

Для суперпарамагнетиков полная намагниченность, возникающая при достаточном для насыщения магнитном поле, после снятия поля релаксирует до нуля по закону

$$M = M_s e^{-t/\tau}, \quad (3.44)$$

где τ — время релаксации. В то же время характерное время релаксации может быть рассчитано по формуле

$$\tau^{-1} = f_0 e^{-\Delta E/kT}, \quad (3.45)$$

а высота активационного барьера ΔE в простейшем виде определяется магнитокристаллической анизотропией наночастиц:

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (3.46)$$

где K — константа одноосной анизотропии в заданном направлении, θ — угол между магнитным моментом и заданным направлением, $V = (4/3)\pi R^3$ — объем магнитной частицы.

Частотный фактор f_0 в формуле (3.45) имеет смысл частоты разворота магнитного момента наночастицы и зависит от величины и анизотропии магнитного поля, объема ячейки и т.д. Обычно значение f_0 составляет от 10^9 до 10^{13} с⁻¹. Время релаксации τ определяется размером магнитных частиц. Так, для $f_0 = 10^9$ с⁻¹, $K = 10^6$ эрг/см³, $T = 300$ К время релаксации частицы с радиусом $R = 5,7$ нм составляет 0,1 с, а для частицы радиусом 7,3 нм время релаксации возрастает до 10^8 с. В связи с этим измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости и времени релаксации остаточной намагниченности часто используют для оценки среднего размера частиц и распределения частиц по размерам.

Во многих случаях время релаксации магнитного момента сопоставимо с временем измерения ($\tau_{изм}$), и при $\tau > \tau_{изм}$ магнитный момент частицы не успевает релаксировать за изменением магнитного поля, т.е. обнаружить суперпарамагнитное состояние не удастся. Так, при $\tau \approx 100$ с ($\tau_{изм} \sim 100$ с для статических измерений магнитной восприимчивости, $\tau_{изм} \sim 10^{-8}$ с для мессбауэровской спектроскопии) и $f_0 = 10^9$ высота активационного барьера равна $\Delta E_{crit} = \ln(\tau f_0) kT = 25 kT$. Согласно формуле (3.46), условие существования суперпарамагнетизма частиц с аксиальной анизотропией: $KV = 25 kT$. В этом случае при $\tau_{изм} < 100$ с магнитные моменты частицы с $\Delta E > \Delta E_{crit}$ оказываются блокированными (намагниченность не релаксирует за время измерения). Температуру блокировки определяют соотношением

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau f_0)} \approx \frac{KV}{25k}. \quad (3.47)$$

При $\tau_{изм} > \tau$ вектор магнитного момента успевает релаксировать за время измерения, а магнитная восприимчивость падает с ростом температуры согласно закону Кюри пропорционально $1/T$. В общем случае зависимость намагниченности от температуры и поля описывается функцией Ланжевена:

$$\bar{\mu} = \mu \left(\operatorname{cth} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right), \quad (3.48)$$

где $\bar{\mu}$ – намагниченность, μ – магнитный момент одной частицы, k – константа Больцмана, T – температура. В пределе слабых полей (или высоких температур) выполняется закон Кюри:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu H}{3kT}. \quad (3.49)$$

Легко показать, что эффективный магнитный момент, рассчитанный по формуле (3.49), будет чрезвычайно большим ($\sim 100 - 1000$) μ_B по сравнению с магнитным моментом обычных парамагнетиков. Если имеется система с определенным распределением частиц по размерам, то наибольший вклад в восприимчивость обусловлен частицами наибольшего размера (который определяет начальную часть кривой намагничивания), а при приближении к насыщению основную роль начинают играть мелкие частицы.

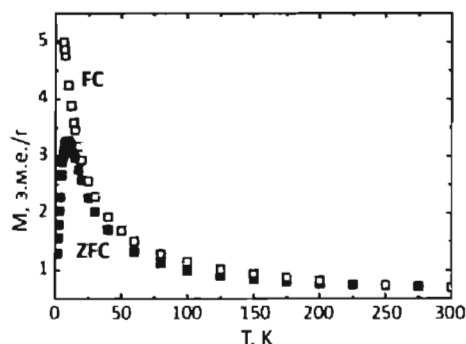


Рис. 3.31. Характерный вид температурной зависимости намагниченности в режимах FC и ZFC для наночастиц кобальта в матрице полистирола/трифенилфосфина

температурной зависимости магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC для наночастиц кобальта в матрице полистирола/трифенилфосфина. Видно, что при измерении намагниченности в области низких температур в режиме FC магнитные моменты наночастиц выстраиваются вдоль внешнего поля, тогда как в случае нагревания образца, предварительно охлажденного в нулевом поле (ZFC), магнитные моменты остаются блокированными вплоть до температуры $T_B=25$ К, при которой эти кривые сходятся. Следует отметить, что значение температуры блокировки суперпарамагнитной системы зависит от внешнего поля и в пределе сильных полей уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля пропорционально $H^{2/3}$ и пропорционально H^2 – для слабых полей. Как правило, прямой расчет размера наночастиц дает лишь приближенное значение, тогда как для точного определения размера и формы частиц следует учитывать полную энергию магнитной анизотропии, которая будет рассмотрена далее.

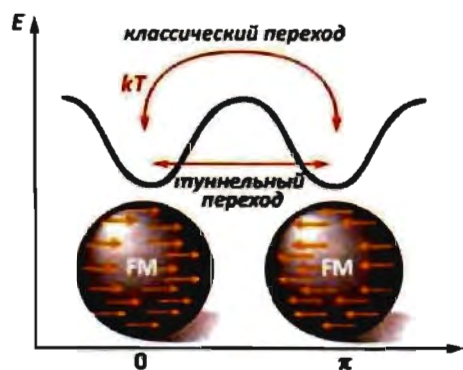


Рис. 3.32. Схематическая иллюстрация зависимости энергии суперпарамагнитной частицы от направления намагниченности

Магнитные исследования суперпарамагнитных частиц могут быть использованы для нахождения распределения частиц по размерам. Средний размер частиц можно оценить, исходя из температуры блокировки по формуле (3.47). Экспериментально температуру блокировки определяют как точку расхождения кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости в режиме охлаждения в нулевом поле (zero-field-cooled, ZFC) и охлаждения в ненулевом поле (field-cooled, FC). На рис. 3.31 представлен типичный вид

температурной зависимости магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC для наночастиц кобальта в матрице полистирола/трифенилфосфина. Видно, что при измерении намагниченности в области низких температур в режиме FC магнитные моменты наночастиц выстраиваются вдоль внешнего поля, тогда как в случае нагревания образца, предварительно охлажденного в нулевом поле (ZFC), магнитные моменты остаются блокированными вплоть до температуры $T_B=25$ К, при которой эти кривые сходятся. Следует отметить, что значение температуры блокировки суперпарамагнитной системы зависит от внешнего поля и в пределе сильных полей уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля пропорционально $H^{2/3}$ и пропорционально H^2 – для слабых полей. Как правило, прямой расчет размера наночастиц дает лишь приближенное значение, тогда как для точного определения размера и формы частиц следует учитывать полную энергию магнитной анизотропии, которая будет рассмотрена далее.

Для расчета распределения частиц по размерам используют температурную и полевую зависимости намагниченности системы. Экспериментальные данные сопоставляются затем с полной намагниченностью системы, которая вычисляется интегрированием функции Ланжевена (выражение 3.48) по размеру частиц.

Суперпарамагнитное поведение системы как правило рассматривается как термоактивированный процесс с энергетическим барьером порядка KV . Однако в организованных наносистемах

могут осуществляться квантовые туннельные переходы, сопровождающиеся дискретным изменением намагниченности целой нанокластерной системы (рис. 3.32). Этот эффект необходимо учитывать при анализе экспериментальных данных и вносить соответствующие поправки при расчетах характеристических величин.

3.3.3. Энергия магнитной анизотропии

При рассмотрении магнитных свойств вещества в нанокристаллическом состоянии огромную роль играет энергия магнитной анизотропии, связанная с различием магнитных свойств системы в различных направлениях. Общая энергия анизотропии системы складывается из пяти составляющих: энергии магнитокристаллической анизотропии (анизотропии кристаллической решетки), морфологической анизотропии (анизотропии геометрической формы наночастиц), анизотропии механического напряжения, наведенной анизотропии (при действии магнитного поля) и обменной анизотропии. Для наночастиц наибольшее значение имеют энергии кристаллической и морфологической анизотропии.

3.3.3.1. Магнитокристаллическая анизотропия

Магнитокристаллическая анизотропия возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия электронов и приводит к предпочтительному повороту вектора намагниченности вдоль определенных кристаллографических направлений (оси легкого намагничивания). Магнитокристаллическая анизотропия зависит только от природы материала и не зависит от формы частиц. Например, для кобальта, имеющего гексагональную кристаллическую решетку, ось легкого намагничивания параллельна оси c . В кубических системах (например, Fe и Ni), ввиду их симметрии, существует несколько осей легкого намагничивания. При этом симметрия магнитокристаллической анизотропии всегда сохраняет симметрию кристаллической структуры. Так, в объемцентрированной кубической решетке α -Fe (ОЦК) оси легкого намагничивания параллельны направлениям $\langle 100 \rangle$ (ребра куба) кристаллической решетки (рис. 3.33а), а в гранецентрированной кубической решетке Ni (ГЦК) ось легкого намагничивания параллельна направлениям $\langle 111 \rangle$ (диагонали куба).

На рисунке 3.33б схематически представлены кривые намагничивания ферромагнитного кристалла при приложении магнитного поля вдоль осей легкого и трудного намагничивания. В обоих случаях в высоких полях достигается одинаковая намагниченность насыщения, однако для достижения насыщения при намагничивании вдоль оси трудного намагничивания требуется приложить значительно большее внешнее поле, чем при намагничивании образца вдоль оси легкого намагничивания. Мерой магнитной анизотропии является работа намаг-

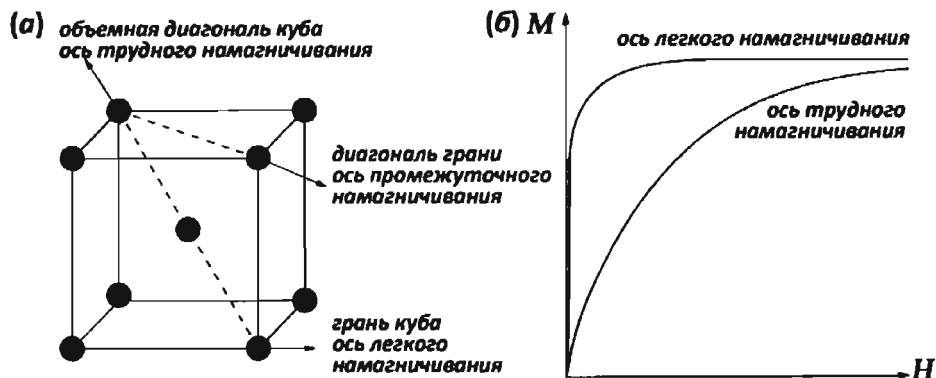


Рис. 3.33. а) Направления легкого, промежуточного и трудного намагничивания в элементарной ячейке железа (bcc); б) схематические кривые намагничивания ферромагнетика вдоль оси легкого и трудного намагничивания

ничивания, необходимая для поворота вектора намагниченности из положения, параллельного оси легкого намагничивания, в направлении внешнего поля. Эта работа определяет плотность свободной энергии магнитной анизотропии E_a . Энергия магнитокристаллической анизотропии материала пропорциональна области между кривыми намагничивания вдоль осей легкого и трудного намагничивания (рис. 3.33б). Таким образом, энергия E_a магнитной анизотропии α -Fe, имеющего кубическую структуру, может быть выражена через направляющие косинусы углов α , между вектором намагниченности и кристаллографическими осями соотношением

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (3.50)$$

где K_1 и K_2 – константы анизотропии. Константы анизотропии железа при комнатной температуре равны $K_1 = 4,2 \cdot 10^5$ эрг/см³ и $K_2 = 1,5 \cdot 10^5$ эрг/см³.

Нужно отметить, что энергия анизотропии материала с кубической структурой инвариантна относительно компонент α . Соотношение (3.50) верно для всех кубических систем, а вторым членом этого выражения в большинстве случаев можно пренебречь. Тогда для любого кубического кристалла при $K_1 > 0$ энергия магнитной анизотропии минимальна в направлении [100], а при $K_1 < 0$ оси легкого намагничивания соответствуют [111] векторам кристаллической решетки. Различие в магнитокристаллической энергии между направлениями [111] и [100] кубической решетки составляет $\Delta K_{[111]-[100]} = K_1 / 3$, а для направлений [110] и [100]: $\Delta K_{[110]-[100]} = K_1 / 4$.

Энергия анизотропии Co, обладающего гексагональной структурой, одноосна и является только функцией угла θ между вектором намагниченности и осью с, поэтому она может быть выражена суммой:

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (3.51)$$

Величины констант анизотропии для кобальта при комнатной температуре равны $K_1 = 4,1 \cdot 10^6$ эрг/см³ и $K_2 = 1,0 \cdot 10^6$ эрг/см³. Аналогично кристаллу с кубической симметрией, в случае гексагональной решетки вторым слагаемым суммы (3.51) обычно пренебрегают. При $K_1 > 0$ энергия магнитной анизотропии минимальна в направлениях [001], а при $K_1 < 0$, ось легкого намагничивания лежит в плоскости, перпендикулярной этим направлениям.

Заметим, что у всех материалов анизотропия уменьшается с увеличением температуры, и вблизи T_C не существует преимущественной ориентации намагничивания доменов. Для поликристаллического образца, не имеющего преимущественной ориентации зерен, кристаллическая анизотропия отсутствует из-за усреднения по всем направлениям. В то же время образец, состоящий из несферических зерен, может иметь морфологическую анизотропию. Так, например, цилиндрическую частицу легче намагнитить вдоль ее оси, чем вдоль диаметра.

3.3.4. Анизотропия формы

На рис. 3.34 представлена зависимость константы анизотропии формы от осевого отношения c/a для частиц Co в форме вытянутого сфероида. Заметим, что константа анизотропии формы увеличивается с увеличением осевого отношения и имеет тот же порядок величины ($\sim 10^6$ эрг/см³), что и константа магнитокристаллической анизотропии. По этой причине изменение анизотропии формы наночастиц является одним из основных инструментов направленного изменения коэрцитивной силы материала. Уже незначительное отклонение формы наночастицы от сферической приводит к резкому возрастанию коэрцитивной силы. Эффект анизотропии формы проявляется значительно сильнее, чем эффект магнитокристаллической анизотропии. Так, увеличение фактора геометрической анизотропии железа до 1,1 соответствует магнитокристаллической анизотропии порядка $2,8 \cdot 10^6$ эрг/см³. Дальнейшее увеличение фактора геометрической анизотропии частиц железа от 1,1 до 1,5 приводит к увеличению коэрцитивной силы в 4 раза, а увеличение фактора геометрической анизотропии до 5 – к дополнительному удвоению коэрцитивной силы.

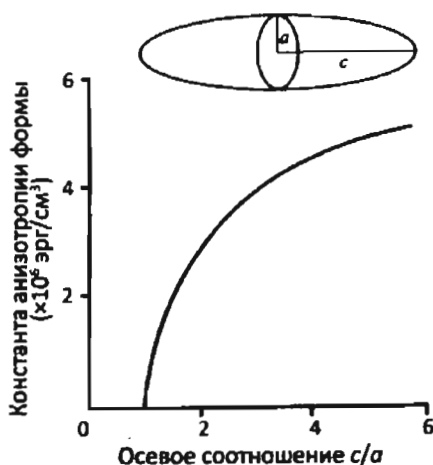


Рис. 3.34. Константа анизотропии формы для анизотропных частиц Co

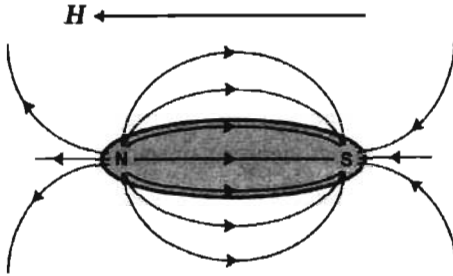


Рис. 3.35. Поле H вокруг вытянутого сфероида

Для понимания эффекта морфологической анизотропии необходимо рассмотреть конфигурацию т.н. размагничивающего поля. Намагничивание частицы во внешнем магнитном поле H приводит к появлению северного полюса на одном ее конце и южного полюса – на другом (рис. 3.35). При этом поле внутри частицы оказывается направлено противоположно вектору

внешнего магнитного поля, то есть внутреннее поле стремится размагнитить вещество, в связи с чем его называют размагничивающим полем H_D . Размагничивающее поле обусловлено намагниченностью образца и прямо пропорционально величине намагниченности:

$$\vec{H}_D = -\vec{N}_D \vec{M}, \quad (3.52)$$

где \vec{N}_D – размагничивающий фактор (тензор), зависящий только от формы образца и направления магнитного поля. Результаты расчета собственных значений \vec{N}_D для различных форм показывают, что удлиненные образцы обладают минимальным значением N_D вдоль длинной оси частицы, и максимальным – вдоль ее короткой оси.

Таким образом, эффективное поле $H_{эфф}$, действующее внутри материала, оказывается меньше приложенного поля на величину, равную размагничивающему полю, т.е.

$$H_{эфф} = H - H_D. \quad (3.53)$$

Когда H_D невелико, величина эффективного поля $H_{эфф}$ вдоль длинной оси выражается соотношением

$$H_{эфф} = H - N_{D\parallel} M = H, \quad (3.54)$$

и образец намагничивается в направлении внешнего магнитного поля. В противоположность этому, вдоль короткой оси поле H_D велико, поэтому

$$H_{эфф} = H - N_{D\perp} M \ll H, \quad (3.55)$$

и большая часть приложенного поля компенсируется размагничивающим полем. Вследствие этого образец легче намагнитить вдоль длинной оси. Это свойство анизотропных по форме частиц ведет к их широкому применению в качестве сред в устройствах магнитной записи информации.

Магнетостатическая энергия (потенциальная энергия намагничивания) анизотропной частицы в определенном направлении определяется по формуле

$$E_D = \frac{1}{2} N_D M_S^2 = \frac{1}{2} \vec{N}_D \vec{M}^2, \quad (3.56)$$

где M_S – намагниченность насыщения материала (э.м.е./см³) и N_D – размагничивающий фактор в направлении намагничивания.

Для практического использования эффекта морфологической анизотропии в магнитных материалах наибольший интерес представляют одно- и двумерные наноструктуры, размагничивающие факторы которых могут быть рассчитаны теоретически. Ниже мы приведем выражения для размагничивающих факторов простейших типов анизотропных геометрических фигур – искаженных сфероидов (рис 3.36). Нужно отметить, что такой расчет оказывается возможным только в случае однородного распределения намагниченности. В общем случае для эллипсоида с соответствующими длинами полуосей $c \geq b \geq a$ соотношение размагничивающих факторов N_a , N_b и N_c определяется уравнением:

$$N_a + N_b + N_c = 4\pi. \quad (3.57)$$

Вытянутый сфероид, $a = b \ll c$.

Модель вытянутого сфероида может быть использована для расчета размагничивающего фактора нанонитей или наностержней с круглым поперечным сечением. В этом случае подобные по форме наночастицы обладают одинаковыми размагничивающими факторами вне зависимости от их размера. Если соотношение длинной и короткой полуосей эллипсоида определить как $m = c/a$, то размагничивающие факторы вдоль полуосей составят:

$$N_a = N_b = 4\pi \frac{m}{2(m^2 - 1)} \times \left[m - \frac{1}{2\sqrt{(m^2 - 1)}} \times \ln \left(\frac{m + \sqrt{(m^2 - 1)}}{m - \sqrt{(m^2 - 1)}} \right) \right], \quad (3.58)$$

$$N_c = 4\pi \frac{1}{m^2 - 1} \times \left[\frac{m}{2\sqrt{(m^2 - 1)}} \times \ln \left(\frac{m + \sqrt{(m^2 - 1)}}{m - \sqrt{(m^2 - 1)}} \right) - 1 \right]. \quad (3.59)$$

Сплюснутый эллипсоид, $a < b \ll c$.

Этот тип эллипсоида представляет интерес в качестве приближения для расчета магнитных свойств одномерных наноструктур с ромбовидным или прямоугольным поперечным сечением (например, нанопоясов). В этом случае размагничивающие факторы вдоль направляющих полуосей составляют:

$$N_a = 4\pi \frac{b}{a+b} - \frac{1}{2} \frac{ab}{c^2} \times \ln \left(\frac{4c}{a+b} \right) + \frac{ab(3a+b)}{4c^2(a+b)}, \quad (3.60)$$

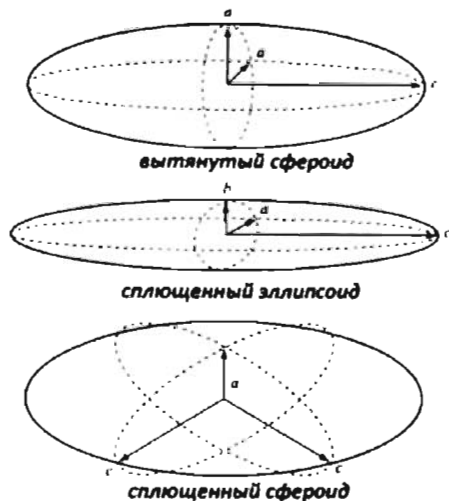


Рис. 3.36. Формы простейших эллипсоидов

$$N_b = 4\pi \frac{a}{a+b} - \frac{1}{2} \frac{ab}{c^2} \times \ln\left(\frac{4c}{a+b}\right) + \frac{ab(a+3b)}{4c^2(a+b)}, \quad (3.61)$$

$$N_c = 4\pi \frac{ab}{c^2} \times \left[\ln\left(\frac{4c}{a+b}\right) - 1 \right]. \quad (3.62)$$

Сплюснутый сфероид, $a \ll b = c$.

Сплюснутый сфероид является приближением для расчета размагничивающих факторов двумерных наноструктур (наноструктур, имеющих дискообразную форму, нанопластин, слоистых наноструктур и т.д.) Как и в случае вытянутого сфероида, размагничивающие факторы сплюснутых сфероидов не зависят непосредственно от размера наночастиц, а определяются исключительно соотношением полуосей эллипсоида. Размагничивающие факторы рассчитывают по формулам

$$N_a = 4\pi \frac{m^2}{m^2-1} \times \left[1 - \frac{1}{\sqrt{m^2-1}} \times \arcsin \frac{\sqrt{m^2-1}}{m} \right], \quad (3.63)$$

$$N_b = N_c = 4\pi \frac{1}{2(m^2-1)} \times \left[\frac{m^2}{\sqrt{m^2-1}} \times \arcsin \frac{\sqrt{m^2-1}}{m} - 1 \right]. \quad (3.64)$$

Зависимость размагничивающего фактора ($N_d/4\pi$) от фактора геометрической анизотропии частицы ($m = c/a$) для вытянутого сфероида представлена на рис. 3.37. Нужно отметить, что размагничивающие факторы вдоль направления осей цилиндра заметно изменяются только для низких значений параметра анизотропии, тогда как для частиц с соотношением $c/a > 10$ их можно считать нитями бесконечной длины. При этом размагничивающий фактор вдоль длинной оси эллипсоида (ось легкого намагничивания) равен нулю, а перпендикулярно ей (ось трудного намагничивания) – 2π .

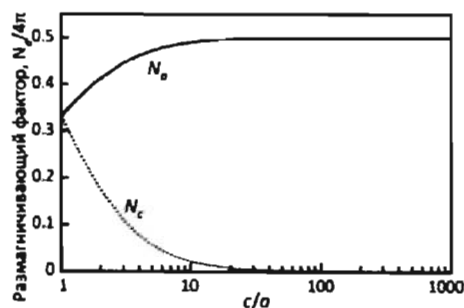


Рис. 3.37. Зависимость размагничивающего фактора от фактора геометрической анизотропии частицы для вытянутого сфероида

Таким образом, энергия анизотропии формы для нанонитей составляет $K_u = \Delta E_D = E_{D_a} - E_{D_c} = \pi M_S^2$.

Максимальный вклад геометрической анизотропии в энергию перемагничивания достигается для нанонитей, состоящих из узких дискообразных сегментов ферромагнетика, разделенных слоями диамагнитного или антиферромагнитного материала. В этом случае размагничивающий фактор

N_a вдоль оси трудного намагничивания (параллельной оси нанонити) составляет 4π , а перпендикулярно ей (N_c , оси легкого намагничивания) – 0. Соответствующая энергия анизотропии системы $\Delta E_D = E_{D_s} - E_{D_c} = -2\pi M_s^2$.

Очевидно, что величина внешнего поля, которое нужно приложить, чтобы преодолеть энергию магнитокристаллической анизотропии и выравнять магнитные моменты частиц по направлению поля, также зависит от форм-фактора наночастиц. Так, при намагничивании нанонитей ($N_a = 2\pi$ и $N_c = 0$) вдоль их длинной оси намагниченность насыщения достигается уже в очень малых полях (~ 0), тогда как для намагничивания нанонити перпендикулярно оси частицы необходимо приложить поле, превышающее $2\pi M_s$. Экспериментальные исследования перемагничивания нанонитей никеля диаметром 50 нм показывают, что при параллельной ориентации осей частицы и поля петля магнитного гистерезиса оказывается прямоугольной, а при перпендикулярной ориентации – заметно растягивается (рис.3.38). Незначительный наклон петли гистерезиса в первом случае очевидно обусловлен магнитно-дипольными взаимодействиями между соседними наночастицами и наличием дефектов структуры (например, поликристаллическостью нанонитей). Во втором случае намагниченность насыщения достигается при гораздо больших внешних полях (3000 – 4000 Э), что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением $2\pi M_s = 3050$ Э.

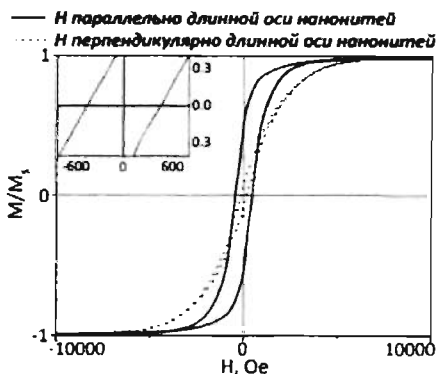


Рис. 3.38. Экспериментальные кривые перемагничивания нанонитей никеля длиной ~ 5 мкм и диаметром ~ 50 нм в зависимости от направления внешнего поля

3.3.5. Анизотропия механического напряжения

Анизотропия механического напряжения, или индуцированная магнитная анизотропия возникает при направленных механических воздействиях на вещество. Этот вид анизотропии определяется наличием внутренних или внешних напряжений и может появляться в результате быстрого охлаждения, действия внешнего давления, отжига образца в магнитном поле, пластических деформаций или радиационного облучения. Использование таких воздействий создает огромный потенциал в магнитной инженерии, поскольку подбор условий и метода обработки материала позволяет варьировать как величину самой анизотропии, так и направление оси легкого намагничивания.

3.3.6. Обменная анизотропия

Обменная (однонаправленная) анизотропия возникает при непосредственном контакте ферромагнитной фазы с другим ферро-, ферри- или антиферромагнетиком. Обменное взаимодействие на границе двух материалов обычно приводит к появлению предпочтительных направлений вектора намагниченности ферромагнитной фазы. Такая анизотропия обычно возникает в наноматериалах типа В (наночастицы “ядро в оболочке”, рис. 3.24), где благодаря окислению поверхности наночастицы образуется сопряжение двух типов магнетиков. Впервые обменная анизотропия была обнаружена около полувека назад в однодоменных ферромагнитных частицах Co (10-100 нм), покрытых антиферромагнетиком CoO (рис. 3.39). Образцы Co/CoO , охлажденные в режиме ZFC, имели нормальное гистерезисное поведение, в то время как при охлаждении в поле (режим FC) наблюдался сдвиг петли гистерезиса. При этом коэрцитивная сила увеличивалась по сравнению с образцом, охлажденным в нулевом поле, а ее величина зависела от силы приложенного поля. Наблюдаемый сдвиг петли гистерезиса при охлаждении образца в режиме FC происходит благодаря тому, что магнитные моменты ионов Co в первом слое CoO сопряжены с магнитными моментами металлического Co и выстраиваются параллельно, причем это упорядочение сохраняется даже при устранении поля. При охлаждении вне поля магнитные моменты распределяются стохастически, что приводит к нормальному поведению системы. На рис. 3.40а показано параллельное выстраивание спинов ионов кобальта в слое ферромагнитного кобальта (черные стрелки) с первым рядом спинов ионов кобальта слоя CoO (чередующиеся ряды стрелок и окружностей). При приложении обратного поля спины металлического Co разворачиваются, тогда как повороту спинов оксида кобальта препятствует высокая магнитокри-

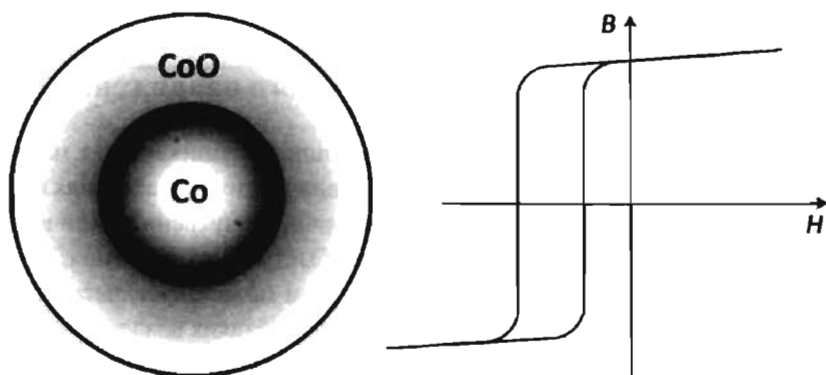


Рис. 3.39 Частицы “ядро в оболочке” с ферромагнитным ядром Co и оболочкой антиферромагнитного CoO и типичный вид петли магнитного гистерезиса системы с обменной анизотропией

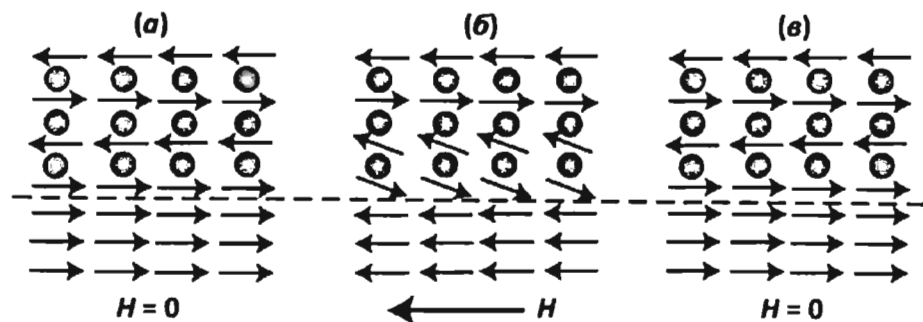


Рис. 3.40 Механизм антиферромагнитного сопряжения в системах с обменными взаимодействиями. сталлическая анизотропия CoO (рис. 3.40б). Таким образом, для изменения направления намагниченности на противоположное требуется большее внешнее поле. После снятия внешнего поля спины Co на поверхности CoO воздействуют на спины ионов металлического Co, возвращая их в исходное положение. В современных устройствах покрытие ферромагнитного материала слоем антиферромагнетика используется для стабилизации вектора намагниченности (так называемое антиферромагнитное сопряжение).

3.3.7. Перемагничивание однодоменных частиц

Конфигурацию магнитных моментов в анизотропных наночастицах можно определить, минимизируя полную свободную энергию в уравнении Брауна:

$$E = E_{обм} + E_H + E_a + E_{упр} + E_D, \quad (3.65)$$

где $E_{обм}$ – обменная энергия, E_H – Зеемановская энергия, E_a – энергия магнитокристаллической анизотропии, $E_{упр}$ – энергия магнито-упругих взаимодействий и E_D – магнитостатическая энергия. Для упрощения задачи вкладом энергии магнитокристаллической анизотропии (E_a), магнитоупругой энергии ($E_{упр}$), а также эффектами микроструктурных дефектов и поверхности можно пренебречь. Действительно, энергия магнитоупругих взаимодействий в наносистемах пренебрежимо мала по сравнению с другими эффектами, а энергия магнитокристаллической анизотропии – важна только для пространственно-упорядоченных наносистем, содержащих ориентированные или текстурированные анизотропные нанокристаллы, что весьма редко реализуется на практике.

Как уже отмечалось выше, в связи с малыми размерами наночастиц образование доменных стенок в наносистемах оказывается невыгодным, а следовательно, существует некоторый критический размер, соответствующий сохранению однодоменного состояния частицы в процессе перемагничивания.

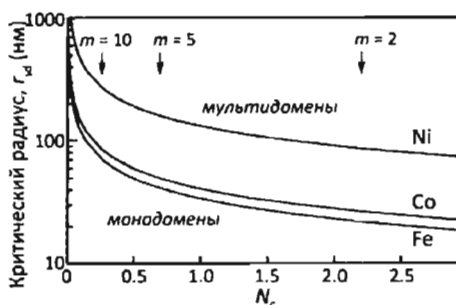


Рис. 3.41. Зависимость критического радиуса нанонити Ni, Co и Fe от размагничивающего фактора N_c

Для вытянутого сфероида этот размер (критический радиус нанонити) может быть выражен уравнением

$$r_{sd} = \sqrt{\frac{6A}{N_c M_S^2} \ln\left(\frac{2r_{sd}}{a} - 1\right)}, \quad (3.66)$$

в котором A — константа жесткости (Дж/м), N_c — размагничивающий фактор вдоль длинной оси частицы и a — межатомное расстояние в кристаллической решетке. При этом структурный вклад полностью определяется параметрами

A и a . Важно заметить, что увеличение форм-фактора наночастиц ($m = c/a$) приводит к значительному росту критического размера, а изменение материала нанонити существенно сказывается на обменных взаимодействиях в пределах одной частицы, что ведет к уменьшению критического размера с ростом M_S (рис. 3.41). Так, нанонити никеля с параметром анизотропии 10 ($N_c=0.255$) сохраняют однодоменное состояние при перемагничивании вплоть до диаметра ~ 450 нм, тогда как нанонити кобальта и железа той же анизотропии характеризуются критическим диаметром порядка 170 и 140 нм, соответственно.

Для анизотропных однодоменных частиц процессы перемагничивания могут быть описаны в рамках одной из двух моделей: когерентного вращения магнитных моментов или их “свертки” с образованием вихревого поля внутри частицы. В модели когерентного вращения магнитные моменты всех атомов остаются параллельны друг другу в любой момент времени, минимизируя таким образом обменную энергию системы. Однако этот процесс требует преодоления энергетического барьера, высота которого определяется размагничивающим полем. Напротив, “свертка” магнитных моментов позволяет избежать влияния размагничивающего поля, однако разупорядочение магнитных моментов в пределах самой частицы приводит к возрастанию вклада обменной энергии. В этой модели плотность обменной энергии увеличивается с уменьшением размера частицы из-за увеличения угла между моментами соседних атомов, в связи с чем более предпочтительным становится механизм когерентного вращения магнитных моментов. С другой стороны, плотность энергии размагничивания увеличивается с ростом анизотропии частицы, а механизм перемагничивания с образованием вихревого поля внутри частицы становится более благоприятным. Таким образом, механизм перемагничивания зависит от размера и форм-фактора наночастицы. В случае, когда приложенное поле

параллельно оси легкого намагничивания, критический размер определяется уравнением

$$r_c = q \left(\frac{2}{N_a} \right)^{1/2} \frac{A^{1/2}}{M_s}, \quad (3.67)$$

где q – минимальное решение функция Бесселя, связанное с параметром анизотропии вытянутого сфероида, и N_a – фактор размагничивания вдоль короткой оси. Величина q изменяется в пределах от 1,8412 – для цилиндра с форм-фактором, равным бесконечности, до 2,0816 – для правильного сфероида. Для бесконечно длинного цилиндра $N_a = 2\pi$, следовательно,

$$r_c = \frac{q}{\sqrt{\pi}} \frac{A^{1/2}}{M_s}. \quad (3.68)$$

Экспериментальное определение механизма переключения вектора намагниченности прямым измерением магнитного гистерезиса образца нередко затруднено (в связи с трудностью определения точного значения перемагничивающего поля), в связи с чем выбор модели обычно осуществляют по угловой зависимости коэрцитивной силы. Аналитические решения для двух моделей перемагничивания анизотропной частицы в зависимости от угла между длинной осью эллипсоида и направлением приложенного поля приведены ниже.

3.3.8. Когерентное вращение магнитных моментов

В классической модели Стонера–Вольфарта полная свободная энергия определяется суммой магнитостатической энергии (энергии размагничивания) и Зеемановской энергии:

$$E = E_D + E_H. \quad (3.69)$$

Рассмотрим перемагничивание анизотропной частицы: обозначим угол между вектором намагниченности и внешним полем символом θ , а угол между направлениями внешнего магнитного поля и осью легкого намагничивания вытянутого сфероида – θ_0 . Тогда магнитостатическая энергия вытянутого сфероида выражается уравнением

$$E_D = K_u \sin^2(\theta - \theta_0), \quad (3.70)$$

где K_u – константа одноосной анизотропии. Так как Зеемановская энергия определяется как потенциальная энергия намагничивания во внешнем магнитном поле, то полная магнитная энергия может быть выражена соотношением:

$$E = K_u \sin^2(\theta - \theta_0) - \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}, \quad (3.71)$$

где \mathbf{H} – вектор внешнего магнитного поля и \mathbf{M} – вектор намагничивания.

Так как проекция вектора \mathbf{M} в направлении внешнего поля составляет $M_S \cos \theta$, уравнение (3.71) преобразуется как

$$E = K_u \sin^2(\theta - \theta_0) - H M_S \cos \theta. \quad (3.72)$$

Минимум полной энергии достигается при $dE/d\theta = 0$; следовательно,

$$2K_u \sin(\theta - \theta_0) \cos(\theta - \theta_0) - H M_S \sin \theta = 0. \quad (3.73)$$

Используя приведенное магнитное поле $h = H/(2K_u/M_S)$, уравнение (3.73) можно переписать как

$$\sin(\theta - \theta_0) \cos(\theta - \theta_0) = -h \sin \theta, \quad (3.74)$$

или

$$\sin[2(\theta - \theta_0)] = -2h \sin \theta. \quad (3.75)$$

Таким образом, уравнение (3.75) определяет отклонение вектора намагниченности анизотропных однодоменных частиц от направления внешнего магнитного поля для каждого значения приведенного магнитного поля. Использование соотношений тригонометрических функций позволяет переписать это соотношение в виде

$$\sin 2\theta \cos 2\theta_0 - \cos 2\theta \sin 2\theta_0 = -2h \sin \theta, \quad (3.76)$$

или

$$2 \cos \theta (1 - \cos^2 \theta)^{1/2} \cos 2\theta_0 + (1 - 2 \cos^2 \theta) \sin 2\theta_0 = -2h \sin \theta. \quad (3.77)$$

Определив приведенную намагниченность рассматриваемого образца, m , как $m = M/M_S = M_S \cos \theta / M_S = \cos \theta$, получаем соотношение, связывающее намагниченность образца с величиной и направлением приложенного поля:

$$2m(1 - m^2)^{1/2} \cos 2\theta_0 + (1 - 2m^2) \sin 2\theta_0 = \pm 2h(1 - m^2)^{1/2} \quad (3.78)$$

Уравнение (3.78) позволяет рассчитать ход петли магнитного гистерезиса. Величина перемагничивающего поля (h_S) может быть определена в предположении, что

$$\frac{\partial h}{\partial m} = 0 \text{ и } \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} > 0, \quad (3.79)$$

и записана как

$$h_S = (\cos^{2/3} \theta_0 + \sin^{2/3} \theta_0)^{-2/3}, \quad (3.80)$$

где $h_S = H_S/(2K_u/M_S)$. Соответствующий угол, при котором происходит перемагничивание частицы, может быть рассчитан из уравнения

$$\tan^3(\theta_0 - \theta_s) = -\tan \theta_0. \quad (3.81)$$

Теоретически рассчитанные формы петли магнитного гистерезиса приведены на рисунке 3.42. В этой модели следует выделить два участка зависимости перемагничивающего поля и коэрцитивной силы от угла между направлениями внешнего поля и осью легкого намагничивания.

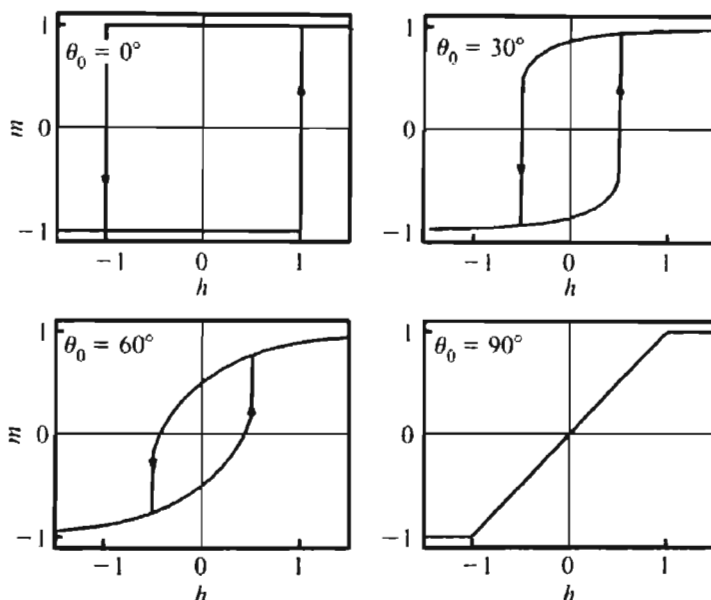


Рис. 3.42 Теоретически рассчитанные кривые магнитного гистерезиса для различных ориентаций внешнего магнитного поля относительно оси легкого намагничивания нанонити

Когда направление внешнего магнитного поля близко к длинной оси нанонити $0^\circ < \theta_0 < 45^\circ$, изменение знака намагниченности частицы происходит при достижении перемагничивающего поля. В этой области коэрцитивная сила равна H_S и рассчитывается по уравнению (3.76). При $45^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ коэрцитивная сила частицы оказывается меньше значения перемагничивающего поля, и H_c определяется из соотношения (3.78), принимая $m = 0$:

$$h_c = \sin \theta_0 \cos \theta_0, \quad (3.82)$$

где $h_c = H_c / (2K_u / M_S)$.

Основной особенностью настоящей модели является отсутствие зависимости перемагничивающего поля и коэрцитивной силы от размера частиц (уравнения (3.80) и (3.82)).

3.3.9. “Свертка” магнитных моментов с образованием вихревого поля

Если размер частицы превосходит критический r_c , но оказывается меньше D_{crit} (уравнение (3.43)), то переключение вектора намагниченности происходит по механизму “свертки” магнитных моментов с образованием вихревого поля внутри частицы. В этой модели переключение вектора намагниченности скачкообразно, и $H_c = H_t$ вне зависимости от угла между вектором внешнего поля и осью легкого намагничивания. Однако коэрцитивная сила в этом случае зависит от размера и параметра анизотропии эллипсоида.

Аналитическое решение для расчета намагниченности частицы как функции внешнего магнитного поля отсутствует. Угловая зависимость коэрцитивной силы может быть выражена уравнением:

$$h_c(\theta) = \frac{\left(2N_c - \frac{k}{S^2}\right) \cdot \left(2N_a - \frac{k}{S^2}\right)}{\sqrt{\left(2N_c - \frac{k}{S^2}\right)^2 \sin^2 \theta + \left(2N_a - \frac{k}{S^2}\right)^2 \cos^2 \theta}}, \quad (3.83)$$

где $h_c = H_c / 2\pi M_S$, S – приведенный радиус нити $S = r/r_0$ ($r_0 = A^{1/2}/M_S$), $k = q^2/\pi$. Следует отметить, что r_0 , не зависит от размера и формы сфероида и связан с критическим размером для механизма перемагничивания соотношением $r_c/r_0 = q/\sqrt{\pi}$. Анализ соотношения (3.83) показывает, что коэрцитивная сила наночастицы в этой модели растет пропорционально $1/r^2$, и, следовательно, может быть значительно увеличена благодаря уменьшению диаметра нанонитей.

Сравнение угловых зависимостей H_c для моделей когерентного вращения магнитных моментов и их “свертки” с образованием вихревого поля внутри частицы иллюстрирует диаметрально противоположное поведение функций (рис. 3.43). Так как конфигурация магнитных моментов в частице стремится к минимуму свободной энергии, перемагничивание образца должно протекать по механизму, обеспечивающему минимальную коэрцитивную силу. Это означает, что при ориентации вектора внешнего поля под малым углом к оси легкого намагничивания (длинной оси эллипсоида) предпочтителен механизм “свертки” магнитных моментов с образованием вихревого поля внутри частицы, тогда как в случае больших углов переключение намагниченности происходит когерентным вращением магнитных моментов. Пороговое значение угла, при котором имеет место смена механизма перемагничивания, увеличивается с увеличением диаметра нанонити и уменьшением параметра анизотропии.

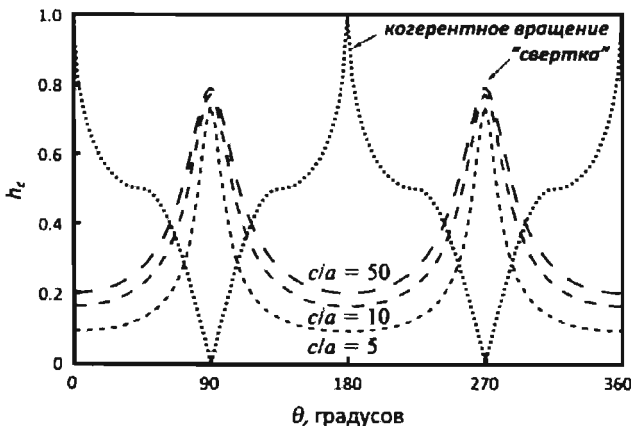


Рис. 3.43. Угловые зависимости коэрцитивной силы для моделей когерентного вращения

3.3.10. Магнитоэстатические взаимодействия нанонитей.

Ранее мы предположили, что магнитоэстатические взаимодействия между нанонитями незначительны, однако такое предположение верно только для отдельно стоящих наночастиц, тогда как массивы нанонитей сильно взаимодействуют. Магнитное поле H_x , создаваемое диполем с моментом m и длиной l , на расстоянии x в плоскости, перпендикулярной оси диполя, вычисляется по формуле

$$H_x = \frac{m}{\left(x^2 + \frac{l^2}{4}\right)^{3/2}}, \quad (3.84)$$

где $m = M_s V$ – магнитный момент, a и r – длина и радиус диполя, соответственно. Это выражение дает оценку магнитоэстатических взаимодействий между нанонитями (рис. 3.44). Увеличение длины нанонитей, равно как и уменьшение их диаметра, существенно снижает магнитоэстатические взаимодействия между частицами. Та же тенденция наблюдается в уменьшении расстояния между нитями, при котором магнитоэстатические взаимодействия становятся пренебрежимо малы. Однако для близко расположенных магнитных нанонитей большего диаметра (например, никеля, коэрцитивные силы 100–1000 Э) магнитоэстатические взаимодействия оказываются определяющим фактором, что приводит к формированию псевдодоменной структуры с доменами, состоящими из нескольких нанонитей, как это происходит в хорошо известных массивах магнитных нанонитей в матрице пористого оксида алюминия (см. разд. 4.6.2.5 и 6.4).

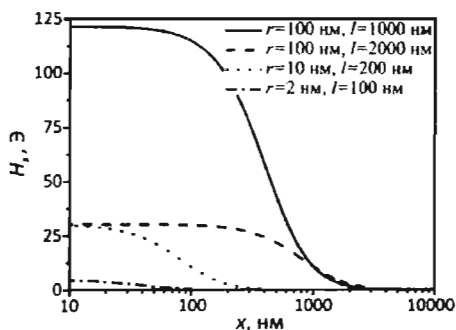


Рис. 3.44. Магнитное поле, создаваемое нитями никеля различной анизотропии

3.3.11. Магнитные наноматериалы

Понимание и контроль уникальных магнитных свойств наночастиц представляет огромный интерес не только с точки зрения фундаментальных исследований, таких как понимание квантового происхождения магнетизма, но и с точки зрения важнейших практических применений в устройствах хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, в технологии феррожидкостей, при магнитокалориметрическом охлаждении, магнитной доставке лекарств или в качестве агентов для увеличения контраста магнитного резонансного изображения (МРИ).

Наноструктурирование объемных магнитных материалов является эффективным способом дизайна кривой намагниченности. Так, например, ленты

аморфного сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$, приготовленные методом прокатки и содержащие зерна железа размером 10 нм, имеют намагниченность насыщения $M_S = 1,24$ Тл и остаточную намагниченность $M_S = 0,67$ Тл, а также очень низкую коэрцитивную силу $H_C = 0,53$ А/м. Порошок наноразмерного аморфного сплава $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_9\text{Co}_2$, имеющий зерна диаметром 10 – 15 нм, проявляет практически полное отсутствие гистерезиса кривой намагниченности. При уменьшении размера частиц $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (самый сильный постоянный магнетик) ниже ~40 нм наблюдается значительное уменьшение коэрцитивной силы с 2,0 Тл до 0,8 Тл, а остаточная намагниченность увеличивается от 0,8 Тл до 0,95 Тл. Так как величина коэрцитивной силы пропорциональна константе магнитокристаллической анизотропии, то сильно анизотропные материалы (например, кобальтиты редкоземельных элементов, имеющие анизотропию порядка 10^8 эрг/см³) будут обладать наибольшей коэрцитивной силой.

Другой подход к оптимизации кривой намагниченности материала связан с созданием нанокомпозитов магнито жесткой ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$) фаз, что приводит к увеличению остаточной намагниченности благодаря магнитно-дипольным взаимодействиям между наночастицами. Размер наночастиц влияет и на величину намагниченности насыщения. Так, для феррита цинка при уменьшении размера зерен от 90 до 10 нм намагниченность насыщения увеличивается в 4,5 раза.

Использование анизотропных наносистем считается одним из наиболее перспективных подходов к разработке современных сред хранения информации. Однако при уменьшении размера частиц (что необходимо для дальнейшего роста плотности магнитной записи) наблюдается значительно падение коэрцитивной силы, что ведет к снижению стабильности записанной информации из-за увеличения вклада тепловых колебаний магнитного момента. В то же время использование материала в качестве среды хранения информации требует стабильности данных в течение не менее 10 лет, что может быть выражено критерием $U/kT > 40$. Решением настоящей проблемы является увеличение форм-фактора наночастиц, что позволяет значи-

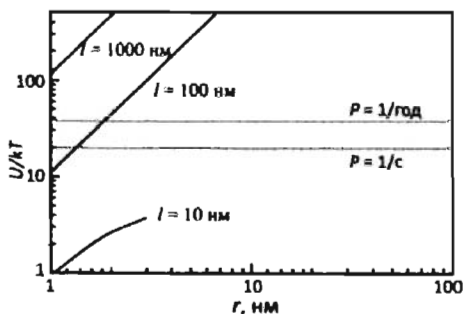


Рис. 3.45. Высота энергетического барьера для спонтанного перемагничивания наночастиц никеля различной анизотропии

тельно снизить вероятность спонтанного перемагничивания. Так, энергетический барьер магнитной нанонити в нулевом внешнем поле может быть определен, принимая $K_{\text{эф}} = K_u$ и $K_u = (N_a - N_c)M_S^2$. В этом приближении зависимость высоты энергетического барьера от размера нанонитей никеля представлена на рис. 3.45. Согласно расчету, критерию 10-летней стабильности данных удовлетворяют нанонити радиусом более 2 нм и длиной более 100 нм.

3.4. Механические свойства наносистем

Создание объемных поликристаллических материалов с размером зерна менее 100 нм привлекло большой интерес к изучению их структуры и механических свойств.

Аналогично оптическим или магнитным свойствам, механические свойства материалов претерпевают значительные изменения при уменьшении размеров зерен. В первую очередь, это обусловлено особым распределением дефектов, отличным от такового в объемном материале. Именно оно играет решающую роль в проявлении тех или иных механических свойств.

Известно, что механические свойства, в первую очередь прочность, пластичность, усталостные параметры материалов, определяются наличием различных дефектов, их концентрацией и распределением. Так, теоретическая прочность бездефектного кристалла на разрыв, определяемая суммой энергий связи атомов или молекул, располагающихся на единичной площади сечения, значительно (на два порядка) превосходит экспериментальные значения. Кроме того, рассмотрение бездефектного кристалла не дает представлений о таких важных свойствах материала, как пластический сдвиг и предел упругости. Наличие неупругого участка на кривой «напряжение-деформация» обусловлено движением дислокаций, вызывающих пластическую деформацию, а общее снижение прочности – наличием микротрещин и межзеренных границ, т.е. появлением различных дефектов в материале. Механические свойства зависят не только от типа дефектов, но и от их концентрации и распределения. Однако при уменьшении элементов системы возможно создание такой ситуации, при которой образование дефекта в отдельно взятой частице станет крайне маловероятным. Кроме того, при малых размерах нанокристаллов дефекты могут активно взаимодействовать с поверхностью, например вытесняться из объема частицы на ее поверхность.

В частности, было установлено (А. Гриффитс, 1920 г.) закономерное увеличение прочности на разрыв при утончении волокон стекла. Так, для стеклянных волокон диаметром 2,5 мкм предел прочности на разрыв составляет 3500 МПа, в то время как для обычного стекла он равен ~ 100 МПа. Экстраполяция зависимости прочности на разрыв от диаметра волокна показывает, что прочность сверхтонкого волокна практически совпадает с теоретической (10^4 МПа). Такая зависимость была объяснена уменьшением вероятности дефектообразования (в первую очередь микротрещин) при уменьшении линейных размеров элементов системы.

Помимо прочности, дефекты кристаллической структуры влияют на пластические свойства материалов. Так, наличие дислокаций обуславливает неупругие деформации, при которых материал необратимо изменяется в результате

нагрузки, большей, чем предел упругости. Материалы, практически не содержащие дефектов (индивидуальные углеродные нанотрубки), характеризуются большими значениями предела упругости и модуля Юнга.

Однако при изучении механических свойств наноматериалов обычно возникают проблемы с реализацией измерений: подготовкой образцов необходимых размеров и формы, отнесением данных к определенным процессам и воспроизводимостью результатов. В некоторых случаях (например, модуль Юнга углеродных нанотрубок) постановка прямых измерений не представляется возможной. В таких случаях применяют либо моделирование, либо косвенные измерения. Кроме того, ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии, необходимо учитывать возможные изменения системы в процессе измерений. Так, в опытах на диффузионную ползучесть при высоких температурах возможна перекристаллизация материала и рост зерен, что вносит определенный вклад в экспериментальные данные. Поэтому для описания механических свойств наноструктурированных материалов, помимо этих данных, широко применяются теоретические расчеты и моделирование.

3.4.1. Закон Холла–Петча

Одной из интересных проблем, напрямую связанной с практическим применением наноструктурированных материалов, является исследование зависимости механических свойств материалов от размера зерна. Так, у поликристаллических материалов в большом диапазоне размеров зерен наблюдается увеличение твердости с уменьшением размера кристаллитов. Подобное поведение материалов хорошо описывается соотношением Холла–Петча:

$$H_v(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + \frac{k}{\sqrt{D}}, \quad (3.85)$$

где H_v – твердость материала, σ_T – предел текучести, H_0 – твердость тела зерна, σ_0 – внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна, k – коэффициент пропорциональности, D – размер зерна. Типичная зависимость твердости от размера зерна для нанокристаллической меди представлено на рис. 3.46.

Из формулы (3.85) видно, что при уменьшении размера зерна происходит рост прочности материала. Соотношение Холла–Петча хорошо описывает механические свойства материалов с размером зерен более 50 нм, в которых деформации происходят преимущественно по дислокационному механизму. Однако при дальнейшем уменьшении размера зерен значительный вклад в деформацию материала вносят процессы, происходящие на межзеренных границах. При размерах зерен от 30 до 50 нм соотношение (3.85) для боль-

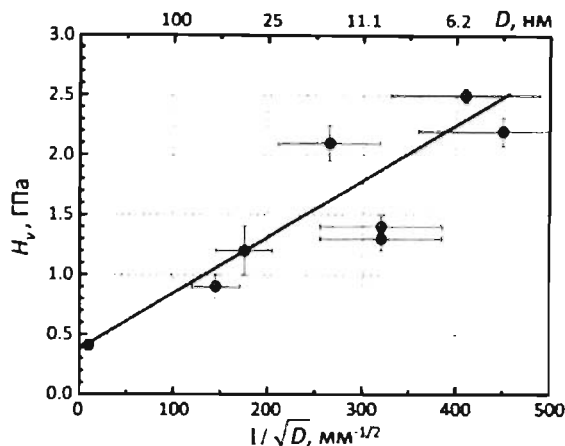


Рис. 3.46. Зависимость микротвердости нанокристаллической меди по Вискерсу от размера зерна шинства материалов перестает описывать реальную зависимость твердости. Кроме того, может происходить снижение напряжения пластического течения с уменьшением размера зерна – этот эффект получил название обратного эффекта Холла–Петча (inverse Hall–Petch effect). Появление подобного эффекта связано с деформированием материала за счет зернограничной диффузии. Скорость последней обратно пропорциональна объему частиц:

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\sigma\Omega\delta D_b}{D^3 kT}, \quad (3.86)$$

где B – некая постоянная, σ – приложенное напряжение, Ω – атомный объем, δ – эффективная толщина границы зерен, D_b – зернограничный коэффициент диффузии и D – размер зерна. Таким образом, уравнение (3.85) предсказывает рост прочности материала с уменьшением размера частиц, а уравнение (3.86) – напротив, падение прочности. Переход от “нормальной” к “обратной” зависимости Холла–Петча происходит при критическом размере зерна D_c (обычно 20–30 нм), что связано с изменением доминирующего механизма деформации с дислокационного на деформационные зернограничные процессы. В точке пересечения этих двух зависимостей материал имеет максимальную устойчивость к деформациям.

Аналогичная зависимость прочности от характерного размера элементов системы наблюдается не только у поликристаллических, но и у многослойных материалов. Так, для композита TiN-VNbN при уменьшении периода сверхрешетки до 5–10 нм наблюдается монотонный рост прочности, а дальнейшее уменьшение ведет к её спаду (рис. 3.47). Для слоистых нанокompозитов падение твердости с уменьшением периода решетки можно объяснить “размытием” границы раздела

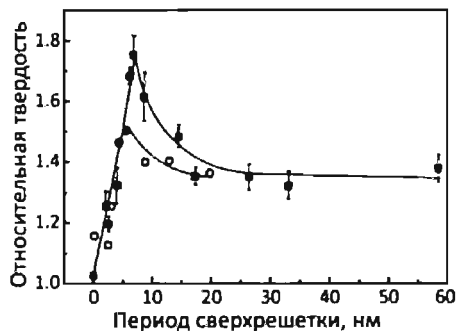


Рис. 3.47. Зависимость относительной твердости материала TiN-VNbN от периода сверхрешетки (■ – TiN-V_{0,3}Nb_{0,7}N, ○ – TiN-V_{0,6}Nb_{0,4}N)

двух фаз при термической обработке в процессе напыления, т.е. увеличением вклада межслоевой области.

Следует отметить, что теория, предсказывающей значение критического размера зерна и поведения механических свойств материалов при ультрамалых размерах зерен, пока не существует. Кроме того, механические свойства нанокристаллических материалов сильно зависят от способа их получения и обладают достаточно низкой воспроизводимостью результатов механических измерений.

3.4.2. Структура межзеренных границ

Большинство наноструктурированных материалов можно представить как систему, состоящую из упорядоченных областей – зерен, и находящихся между ними межзеренных границ. При этом, если в зернах соблюдается одинаковое упорядочение атомов (различия заключаются в размере и форме зерна), то структура границ сильно отличается: в частности, на межзеренных границах плотность упаковки может быть на 20-40% меньше теоретической, кроме того, возможно понижение координационного числа в связи с окружением, отличным от аналогичного в объеме зерна. Толщина межзеренной прослойки может варьироваться от 0,5 до 2 нм. Ввиду особенного строения межзеренных границ состояние атомов в межзеренном пространстве иногда называют “газоподобным”, что отражает разупорядочение в расположении атомов.

3.4.3. Дефекты в наноструктурированных материалах

Поскольку механические свойства материалов сильно зависят от их дефектности, необходимо подробнее остановиться на поведении дефектов в наночастицах. Как и в случае крупнозернистых материалов, в наноструктурированных материалах возможно образование 0-мерных (вакансии и междоузельные атомы), 1-мерных (дислокации), 2-мерных (границы раздела) и 3-мерных дефектов (поры).

0D: Наличие 0-мерных дефектов в наночастицах маловероятно из-за малого размера частиц при той же равновесной концентрации дефектов, что и в объемном материале. Так, для большинства металлов объем, приходящийся на одну вакансию, превышает 5 нм^3 , т.е. при меньших размерах частица не может содержать даже одной вакансии. Наличие атомов в междоузлиях представля-

ется еще более маловероятным, т.к. связано с большей энергией образования дефекта.

Однако, помимо вероятностных факторов, значительное влияние на поведение точечных дефектов оказывает локальное изменение решетки вблизи дефекта. Вакансия или междоузельный атом в кристаллической решетке создают напряжение, убывающее пропорционально $1/r^3$, где r – расстояние от дефекта.

В крупных частицах дефект не взаимодействует с поверхностью ввиду сильно убывающего поля напряжений при увеличении расстояния между ним и поверхностью, однако в случае наночастиц расстояние между отдельными дефектами и поверхностью частицы незначительно, поэтому реализуется взаимодействие точечных дефектов с поверхностью раздела. При этом в случае индивидуальной наночастицы или в отсутствие внешних напряжений точечные дефекты вытесняются на поверхность, а при наличии неупругой матрицы – смещаются в центр.

1D: Доминирующим механизмом пластической деформации в кристаллах является движение дислокаций. Кроме того, при перемещении дислокаций возможно их размножение, например на источниках Франка–Рида (рис. 3.48). При закреплении дислокации в точках А и В (рис. 3.48а) деформация материала приводит к изгибу дислокации (б, в, г), причем возникает состояние (д), когда полупетли m и n схлопываются с образованием двух дислокаций (е и ж), причем одна из них продолжает участвовать в дальнейшем процессе образования новых дислокаций. Однако, если площадь петли Франка–Рида превосходит размер частиц ($10^1 - 10^3$ нм), размножения дислокаций по механизму Франка-Рида не происходит. Кроме того, при определенных размерах частиц возможно вытеснение дислокаций на границу наночастицы, таким образом, в объеме наночастиц дефектов может и не быть.

Поскольку дислокации являются неравновесными дефектами, их наличие определяется двумя факторами – силами, возникающими в деформированном твердом теле и вытесняющими дислокации, и упругими силами, препятствующими их движению. При уменьшении размеров частиц сила, препятствующая движению дислокаций, уменьшается, в результате чего при определенном размере частиц дислокации вытесняются на поверхность конформационными силами

$$\sigma \sim \frac{\theta Gb}{l}, \tag{3.87}$$

где θ – постоянная, зависящая от типа дислокации, ее позиции в наночастице и граничных условий (для свободной границы раздела $\theta = 0,1 - 1$), G – модуль

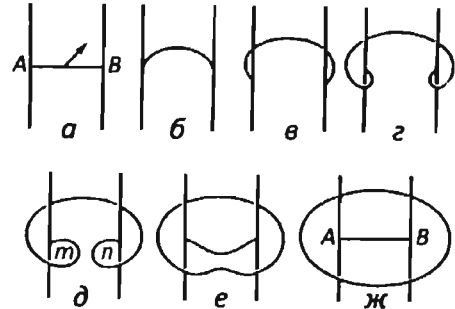


Рис. 3.48. Размножение дислокаций на источнике Франка-Рида

сдвига, b – вектор Бюргерса, l – характерный размер кристаллита. Такое вытеснение происходит полностью при размере зерна

$$l^* \sim \frac{\theta G b}{\sigma_p}. \quad (3.88)$$

В это уравнение дополнительно входит величина барьера Пейерлса σ_p , определяющего силу трения решетки. Таким образом, при размере зерна меньше l^* наличие дислокаций в частице маловероятно. Соотношение (3.88) при $\theta = 1$ позволяет оценить размер бездислокационных зерен большинства металлов. Так, максимальный размер, при котором краевые дислокации в частице не являются стабильными, варьируется от 25 нм (Cu) до 2 нм (α -Fe).

2D: Поскольку наночастицы характеризуются высокой удельной поверхностью, а наноструктурированные материалы – большим вкладом межзеренных границ, планарные дефекты вносят значительный вклад в механические свойства наносистем.

К двумерным дефектам в наночастицах можно отнести двойники, дефекты упаковки и межзеренные границы. Большая часть планарных дефектов образуется при росте зерен и сильно зависит от условий получения материала. Границы нанозерен проявляют неравновесное поведение, что выражается в их изменении со временем и миграции при релаксации материала. Кроме того, при определенных условиях, ввиду большой поверхностной энергии возможна перекристаллизация материала с образованием более крупных зерен.

Следует отметить, что двойникование и дефекты упаковки, хотя и не являются стабильными, но могут существовать в материале ввиду малой энергии образования ($\leq 0,1$ Дж/м²), в то время как образование границ связано с большей энергией (0,1 – 1 Дж/м²). На границах малых кристаллитов возникает вытесняющая сила, пропорциональная $\sigma_f \sim \gamma/l$ (γ – энергия образования границы, l – размер частицы), что приводит к перекристаллизации и образованию менее энергетических границ.

Относительно строения межзеренных областей нет единого мнения: существуют две модели, описывающие координацию атомов на границах зерен:

- так называемые “газоподобные” (аморфные) границы, характеризующиеся разупорядоченным расположением атомов; подобное состояние фиксируется методами рентгенографии и рентгеновской спектроскопии;
- границы, образованные дефектами, т.е. схожие с классическими поликристаллическими материалами. Подтверждением подобных границ являются данные электронной микроскопии высокого разрешения.

Обычно в качестве доказательства аморфности или кристалличности межзеренных границ приводят функции радиального распределения, однако оно не является полным при рассмотрении планарных дефектов в наноструктурированных материалах. В литературе, посвященной моделированию процессов в

межзеренных границ, рассматриваются обе модели. Моделирование процессов на упорядоченных границах в свою очередь сводится к расчету высокоугловых (аналог плоской поверхности) и малоугловых (частичная разориентация) межзеренных границ.

Особого внимания заслуживает внешняя граница наночастиц и наноструктурированных материалов. Так, индивидуальные наночастицы размером до 5 нм могут содержать до 50% атомов в поверхностном слое, в связи с чем свойства наночастиц сильно отличаются от свойств объемных материалов. Внешняя поверхность не является равновесным дефектом, она связана с достаточно высокой энергией образования и содержит атомы с неполной координационной сферой, поэтому склонна к адсорбции (уменьшению поверхностной энергии) и к агрегации (уменьшению суммарной площади поверхности). Внешняя поверхность наноструктурированных материалов незначительно отличается от поверхности обычных поликристаллических материалов и также может сильно влиять на механические свойства материала (например, проявлять эффект Ребиндера – адсорбционного понижения прочности).

Одним из специфических дефектов, вероятность образования которых в наночастицах превосходит таковую в классических материалах, являются так называемые дисклинации. За счет дисклинаций возможно создание квазикристаллов (наночастиц или вискерсов) с осью пятого порядка (рис. 3.49). Для существования дисклинаций в крупном кристалле необходимо наличие дефектов вблизи дисклинации из-за высокого поля напряжений в таком кристалле, логарифмически возрастающего с увеличением расстояния. В крупных кристаллах в качестве компенсирующих дефектов могут выступать дислокации, границы зерен или другие дисклинации. В качестве подобных дефектов в наночастицах служат границы, т.е. возможно образование отдельной дисклинации в объеме частицы.

3D: Измерение плотности в наноструктурированных материалах показывает наличие свободного объема, что можно объяснить образованием пустот на поверхности раздела, особенно в областях тройных стыков, а также более низкой плотностью межзеренных границ. Характеризация размеров и распределения подобных дефектов затруднена ввиду их значительного изменения при движении границ зерен.

Из-за значительной зависимости упругих и пластических свойств наноструктурированных материалов от 1- и 2-мерных дефектов в дальнейшем ограничимся подробным рассмотрением дислокаций и межзеренных границ, их поведением и взаимодействием.

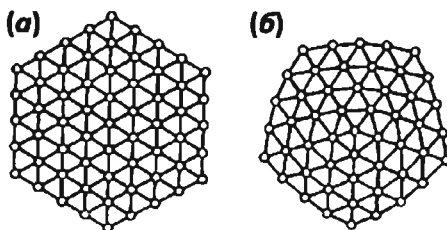


Рис. 3.49. Дисклинации в гексагональном кристалле: а) бездефектная структура, б) 60-градусная дисклинация

3.4.4. Влияние границ раздела на механические свойства нанокристаллических наноматериалов

Увеличения твердости материалов в соответствии с законом Холла–Петча обусловлено непосредственно взаимодействием дислокаций и межзеренных границ. Движение дислокаций затормаживается на границе, что связано с невозможностью перехода в соседнее зерно из-за различной ориентации кристаллографических плоскостей и наличия межзеренной границы. В соответствии с моделью Коттрелла, дислокации, остановленные на границе, являются источниками Франка–Рида для появления дислокаций в соседнем зерне, однако этого не происходит в материалах с размером зерен 5 – 10 нм, т.е. зависимость предела текучести от размера зерна не может быть экстраполирована в область малых размеров зерен. Таким образом, при нагрузке материала происходит вытеснение дефектов на поверхность зерна и становится невозможным их дальнейшее распространение, что приводит к увеличению упругих характеристик материала.

Однако, если подавление дислокационного перемещения при уменьшении размеров зерна делает материал более прочным, развитие диффузионных деформаций приводит к уменьшению прочности материала. Было показано, что если зернограничная диффузия доминирует над объемными диффузионными процессами, то диффузионная ползучесть описывается уравнением (3.86), причем процесс может происходить даже при комнатной температуре. В соответствии с этим уравнением уменьшение размеров частиц от микрометров до нанометров приводит к увеличению ползучести на 6 – 8 порядков.

3.4.5. Упругие свойства. Высокотемпературная ползучесть

Если пластическое формование большинства металлов освоено достаточно давно, то технологии формования хрупких материалов появились сравнительно недавно. Как отмечалось ранее, диффузионная ползучесть в наноструктурированных материалах, в отличие от классических, возможна уже при комнатной температуре, благодаря чему материалы могут проявлять сверхпластические свойства – способность поликристаллических материалов испытывать значительную деформацию при растяжении без образования области шейки и разрушения. При этом вклад диффузионной ползучести вдоль границ зерен настолько велик, что дает возможность пластически деформировать даже хрупкие материалы (например, керамику или интерметаллиды) в нанокристаллическом состоянии при достаточно низких температурах. Условиями появления сверхпластичности являются:

- малый размер зерен, играющий главную роль в зернограничной диффузии при нагружении материала;
- изотропность (равноосность) зерен, необходимая для проскальзывания;

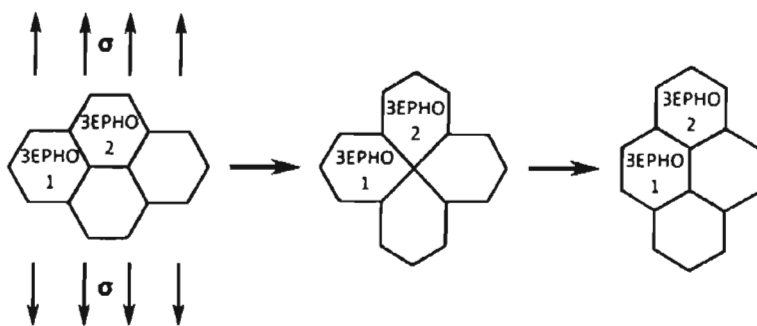


Рис. 3.50 Модель зернограничного проскальзывания

- высокоэнергетичные границы зерен (течение идет быстрее вдоль границ с большей энергией);
- наличие второй фазы, ограничивающей рост зерна.

Большинство моделей диффузионного течения описываются соотношением

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_bGb}{kT} \left(\frac{b}{D}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n, \quad (3.89)$$

где A – константа, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, D – размер зерна, n и p – показатели степени для напряжения и размера зерна. Для большинства моделей, описывающих материалы с размером зерна меньше 10 мкм, $n \geq 2$, $p \approx 2$.

Зернограничное проскальзывание является одним из важнейших механизмов высокотемпературной ползучести. На рис. 3.50 представлена одна из моделей ползучести нанокристаллических материалов. Зерна проскальзывают относительно друг друга, изменяя форму в процессе нагрузки.

Непосредственным применением сверхпластичности наноматериалов при достаточно низких температурах может стать формование керамических материалов. В обычных условиях керамические материалы при незначительных деформациях разрушаются вследствие высокой хрупкости. Однако если синтезировать материал с малым размером зерен, его можно сильно деформировать.

На рис. 3.51 представлен образец, полученный прессованием цилиндра нанокристаллического TiO_2 (размер зерна 40 нм) при давлении 38 МПа и температуре 800 °С в течение 15 часов. Значительные деформации не вызвали разрушения материала. Кроме того, было показано, что в процессе нагрузки при данной температуре происходит укрупнение зерен до 1 мкм, что позволяет в дальнейшем использовать материал при высоких температурах.

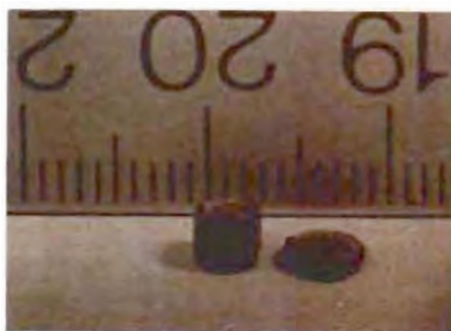


Рис. 3.51. Деформация нанокристаллического TiO_2 при 800° С

3.4.6. Моделирование зерен и межзеренных границ при нагружении

Ввиду сложности реализации прямых измерений и, особенно, сложности отнесения тех или иных механических свойств материалов к процессам и изменениям в их микроструктуре, для описания механического поведения нанообъектов широко применяется моделирование. Так, для анализа газоподобных границ с использованием молекулярной динамики была смоделирована деформация (низкотемпературное растяжение) системы из 16 медных нанозерен размером от 3,3 нм до 6,6 нм (более 100.000 атомов в кубе $10 \times 10 \times 10$ нм³) с узкими прямыми межзеренными границами. На рис. 3.52а светлым кружкам соответствуют атомы в нормальной координации (ГЦК, объем зерен), а синим и красным – атомы с нарушением координации в первой сфере (газоподобные межзеренные границы).

Было показано, что при перемещении атомов возникает зависимость, обратная закону Холла–Петча (уменьшение напряжения пластического сдвига с уменьшением размера частиц), и, соответственно, пластическая (необратимая) деформация происходит при меньших напряжениях. Это связано с увеличением вклада межзеренных границ при уменьшении размеров системы и, как следствие более легкой деформации материала за счет сдвига кристаллических областей вдоль границ зерен (зернограничные диффузия и проскальзывание). Кроме того, моделирование показало, что при деформировании происходит увеличение объема межзеренных границ, а также изменения в самих зернах, в частности, появление дефектов упаковки (обозначены красными кружками, рис. 3.52б).

Анализ смещения показал, что деформация происходит за счет малых сдвигов атомов межзеренных границ, в которых сильно варьируются внутренние напряжения, в среднем оказываясь на 10 – 20% меньше напряжений в объеме зерен.

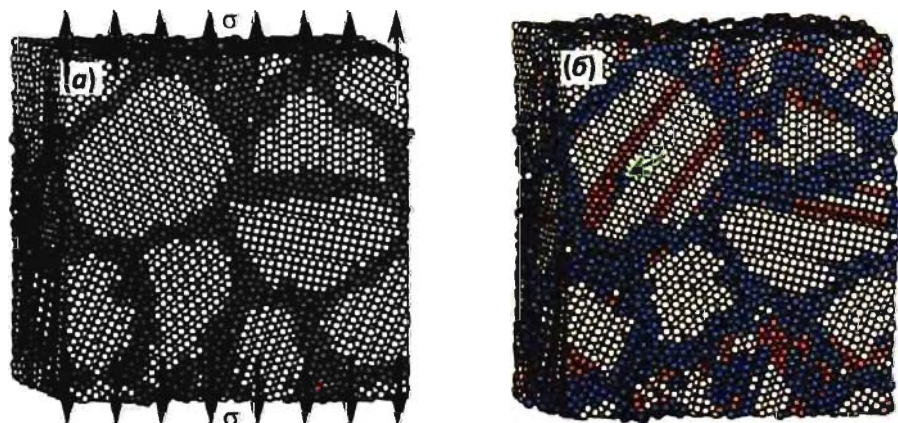


Рис. 3.52. Моделирование растяжения наноструктурированной меди методом молекулярной динамики

3.4.7. Нанокompозиты. Армирование. Адгезионная прочность

Поскольку наноструктурированные материалы имеют специфическую зависимость механических свойств от размера зерен, а также в большинстве своем проявляют большую прочность на сжатие, чем на разрыв, особый интерес могут представлять нанокompозиты, в которых совмещаются твердость армирующих наночастиц и прочность матрицы. Подобные системы позволяют свести к минимуму хрупкость наночастиц и изменение (относительное удлинение или сжатие) материала в области упругих деформаций. Кроме того, в композиционных материалах можно совмещать прочность на разрыв и сжатие, принадлежащие матрице и армирующей добавке, соответственно.

Так, в частности, нанокompозиты с улучшенными механическими свойствами можно создавать путем армирования полимерных, металлических или керамических материалов. Например, при добавлении наномодификаторов (в частности, ультрадисперсных углеродных материалов – алмазов или углеродных нанотрубок) увеличивается модуль и предел упругости, однако это увеличение сравнительно невелико. В основном армирующие наполнители повышают износостойкость, т.е. могут применяться для улучшения трибологических параметров материалов (см. разд. 6.5). Так, нанокompозиты, в которых в качестве матрицы выступают металлы, а в качестве наноносителя – ультрадисперсные алмазоподобные структуры или фуллерены, показывают лучшее сопротивление износу, чем используемые в настоящее время износостойкие сорта стали. Введение углеродных нанотрубок в металлическую матрицу позволяет уменьшить силу трения, что приводит к улучшению трибологических свойств (для никеля износ уменьшается в 4 раза). Аналогичное увеличение износостойкости наблюдается и при армировании углеродными наночастицами полимерных материалов.

Следует отметить неоднозначность влияния наномодификаторов на свойства формируемых композитов. Так, в полимерных материалах возможно создание псевдостеклообразного состояния, которое приводит одновременно и к увеличению износостойкости, и к размягчению материала после первого цикла нагрузки-разгрузки, вследствие отсутствия равновесного упругого состояния.

На эффективность армирующей добавки сильно влияют адгезионные свойства матрицы. При увеличении интенсивности взаимодействия элементов нанокompозита на молекулярном уровне наблюдается улучшение механических свойств, поскольку исключается проскальзывание между частицами вдоль армирующей добавки.

3.4.8. Механические свойства углеродных нанотрубок

Благодаря высоким значениям твердости и прочности, материалы на основе углерода привлекают большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Уже для обычных углеродных волокон, получаемых пиролизом органических веществ (смола, полиакрилонитрила), модуль Юнга составляет от 300 до 800 ГПа. Графитовые висеры, получаемые в углеродной дуге постоянного тока, также характеризуются высоким модулем Юнга ~ 800 ГПа. Однако диаметры подобных нитей составляют несколько микрометров, в то время как открытие углеродных нанотрубок дает возможность изготавливать материалы с диаметром “волокон” от 2,5 до 30 нм.

Помимо специфического строения и электронных свойств углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими свойствами (см. раздел 2.4.1). Теоретические расчеты предсказывали для них модуль Юнга ~ 1000 ГПа (модуль Юнга графитового листа). Кроме того, бездефектность нанотрубок предполагает высокие значения прочности (разрушающего напряжения). Следует отметить, что из-за малых диаметров углеродных нанотрубок их исключительная твердость при сжатии и растяжении не означает, что трубки устойчивы к изгибу. Они могут сильно гнуться, но не ломаться (для большинства материалов разрушение при изгибе происходит за счет микротрещин и межзеренных границ). Однако ввиду сложности постановки эксперимента на отдельных нанотрубках подтверждение расчетных характеристик весьма затруднено.

Первые доказательства исключительно высокой твердости нанотрубок были получены методом просвечивающей электронной микроскопии. Микроскопические исследования показывают (см. рис. 2.9, 2.10, 2.17), что большинство трубок являются прямыми, изгибы наблюдаются крайне редко, причем вероятность наблюдения изогнутых многостенных нанотрубок значительно меньше, чем одностенных, из-за большей жесткости их конструкции, тогда как изгибы одностенных трубок во многом определяются их малым диаметром.

Первые экспериментальные оценки модуля Юнга углеродных нанотрубок (1991 г.) дали значения в интервале 0,32 – 1,47 ТПа при теоретической прочности от 0,5 до 5 ТПа (среднее значение – 1,8 ТПа, что на порядок превосходит модуль Юнга стали). Измеренные экспериментально разрушающие напряжения (до 120 ГПа) значительно превышают прочность всех известных материалов. Численные значения модуля Юнга были получены путем анализа среднеквадратичной амплитуды колебаний нанотрубок как функции температуры.

Следует отметить, что свойства нанотрубок могут сильно зависеть не только от строения (одно- или многостенные) но и от их диаметра (в опытах на изгиб) и хиральности (в опытах на сжатие и растяжение). Так, простейшие расчеты, в которых связи между атомами представлены как упругие элементы, в которых

напряжение пропорционально относительному удлинению (аналогично пружинам), показали, что зигзагообразные нанотрубки в полтора раза тверже креслообразных (рис. 2.4).

Моделирование методом молекулярной динамики позволяет предсказать поведение углеродных нанотрубок при различных способах деформации. Так, предполагается, что при сжатии нанотрубок зависимость «напряжение-деформация» не монотонна, а имеет несколько особенностей, соответствующих состояниям нанотрубок, показанным на рис. 3.53. Аналогичное поведение наблюдается и при моделировании изгиба нанотрубки: на графике $\sigma(\epsilon)$ присутствует характерный скачок, соответствующий критическому перегибу трубки. Следует отметить, что подобное состояние зафиксировано методом просвечивающей электронной микроскопии. К сожалению, моделирование деформации нанотрубок с использованием метода молекулярной динамики не позволяет в полной мере охарактеризовать ее механические свойства ввиду невозможности моделирования разрыва нанотрубки при одноосном растяжении.

Уникальные механические свойства и малые размеры углеродных нанотрубок позволяют использовать их в качестве армирующих волокон для увеличения прочности, твердости и износостойкости материалов, при создании сверхпрочных нитей, в микро- и нанозлектромеханических устройствах, наноактюаторах, зондах атомно-силовой микроскопии.

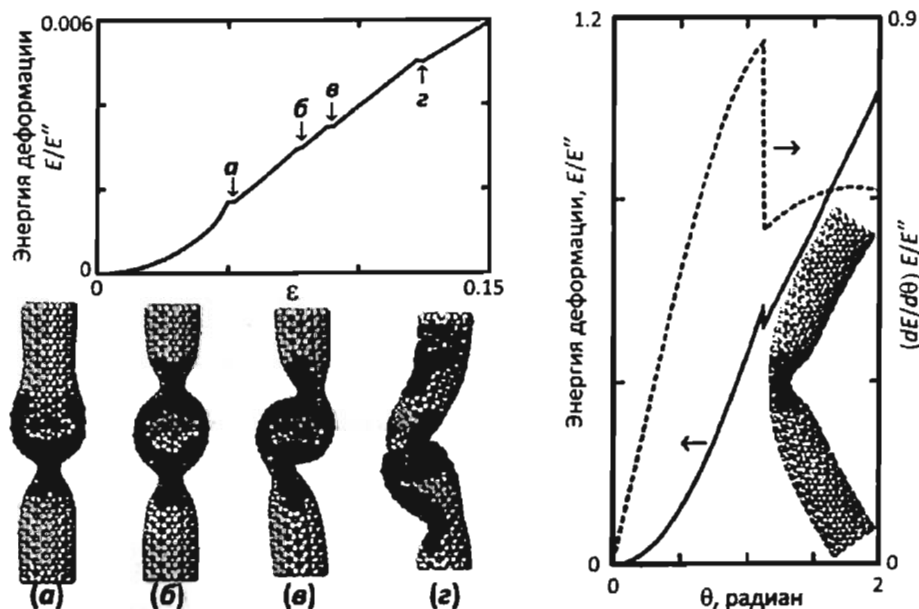


Рис. 3.53 Механические свойства и деформации углеродных нанотрубок, полученные с использованием метода молекулярной динамики

Контрольные вопросы:

1. Оцените характерный размер кластеров Ag в твёрдом Ag, если полуширина наблюдаемого пика в спектре составляет 0,12 эВ. Какой энергии соответствует положение пика?
2. В ходе синтеза были получены core-shell наночастицы CdS диаметром 7 нм. Какого цвета раствор квантовых точек?
3. Охарактеризуйте основные виды наблюдаемых запрещенных зон в спектре фотонных кристаллов. Как зависит проявление тех или иных типов стоп-зон от размерности фотонных кристаллов?
4. Опишите основные методы формирования наноструктур, проявляющих свойства фотонных кристаллов. В чем вы видите недостатки существующих подходов и возможные способы преодоления возникающих трудностей?
5. Что общего и в чем различия в природе магнитных свойств ферро-, ферри- и антиферромагнетиков?
6. Назовите и охарактеризуйте основные типы магнитных наноматериалов. Что является определяющим фактором в формировании магнитных свойств данных структур?
7. Вы получили композит из сферических частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в стеклянной матрице. Можно ли отнести полученный композит к наноматериалам, если размер частиц магнитной фазы составляет 150 нм? Ответ поясните.
8. Сравните явления парамагнетизма и суперпарамагнетизма. Как меняются магнитные свойства суперпарамагнитных систем при увеличении характерного размера частиц?
9. Сформулируйте требования для наноматериала, применяемого в устройствах длительного хранения информации. Какие пути решения проблемы создания таких материалов вы видите?
10. Какая форма частиц была бы предпочтительной для получения мягких магнитных материалов с низкими энергетическими потерями?
11. Опишите изменения механических свойств поликристаллического материала, происходящие при постепенном уменьшении характерного размера зерна.
12. Дайте классификацию наблюдаемым дефектам в наноматериалах. Как они влияют на проявляемые материалом механические свойства?
13. Охарактеризуйте способы описания и прогнозирования механических свойств наноструктур и основные ограничения, накладываемые при моделировании свойств нанообъектов.
14. Приведите подходы и примеры направленной модификации объемных материалов с целью улучшения их механических характеристик.
15. Почему именно с углеродными нанотрубками связывают грядущий бум в наноматериаловедении?

Дополнительная литература:

1. Валянский С.И. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 8. С. 76–82.
2. Surface Plasmon Resonance Pages: <http://www.sprpages.nl/index.html>
3. Пул Ч., Оуэнс М. Нанотехнологии. М.: Техносфера (серия «Мир материалов и технологий»), 2006. 336 с. (Poole Ch.P., Owens F.J. Introduction in nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc 2003).
4. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 134 с.
5. Кульбачинский В.А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки // Изд. физфака МГУ, 1998. 164 с.
6. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. М.: Логос, 2000.
7. Sun C.Q., Chen T.P., Tay B.K. An extended 'quantum confinement' theory: surface-coordination imperfection modifies the entire band structure of a nanosolid // J. of Physics D-Applied Physics. 2001, 34. P. 3470–3479.
8. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. 1977, С. 88–124.
9. Белявский В.И. Экситоны в низкоразмерных системах // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 93–99.
10. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000.
11. Garnett W. Bryant, Glenn S. Solomon. Optics of Quantum Dots and Wires. Artech House Publishers. 2004.
12. Ларкин А.И. Когерентная фотоника. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 319 с.
13. Астапенко В.А. Физические основы фотоники. М.: МФТИ, 2005. 104 с.
14. Inoue K., Ohtaka K. Photonic Crystals: Physics, fabrication and applications, Springer Series in Optical Sciences. 2004. 320 p.
15. Joannopoulos J.D., Meade R.D., Winn J.N. Photonic Crystals. Princeton University Press, 1995.
16. Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C. Tuning the properties of magnetic nanowires. // IBM J. Res. & Dev. 2005. Vol. 49, N 1. P. 79–102.
17. Eliseev A.A., Lukashin A.V., Grigoriev S.V. Magnetic Nanopatterned Films, in Leading-Edge Materials Science Research. / Ed. Paul W. Lamont, Nova Science Publishers, 2008, pp. 245–276
18. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 186 с.
19. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

4.1. Классификация методов синтеза наноматериалов	173
4.1.1. Физические методы синтеза	176
4.1.2. Химические методы синтеза	179
4.2. Методы разделения наночастиц по размерам	203
4.3. Процессы самосборки в наносистемах	206
4.3.1. Сверхкластеры	218
4.3.2. Консервативная самоорганизация	222
4.3.3. Диссипативная самоорганизация	224
4.4. Синтез наночастиц в аморфных матрицах	239
4.5. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах	240
4.5.1. Наночастицы в 0D нанореакторах	240
4.5.2. Наночастицы в 1D нанореакторах	245
4.5.3. Наночастицы в 2D нанореакторах	268
4.6. Нанолитография	274
4.6.1. Классификация методов литографии	276
4.6.2. Оптическая литография	276
4.6.3. Электронно-лучевая литография	283
4.6.4. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)	285
4.6.5. Безмасочная литография	286
4.6.6. Технологии нанопечати	289

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получения материалов с физико-химическими свойствами, отличными от объемных веществ. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала, регулируя размер частиц. Контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо известных материалов и открыть для них применение в новых областях.

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимеров в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, т.е. от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы усилия исследователей были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имеет определенные преимущества и недостатки.

4.1. Классификация методов синтеза наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монокристаллические матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферромагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. В качестве важнейших условий синтеза наночастиц Я. Фендлер (J.H. Fendler) предложил рассматривать:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.

2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.

3. Монодисперсность. Так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с воспроизводимыми функциональными характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

В дальнейшем было показано, что не всегда выполнение этих условий оказывается обязательным. Например, растворы поверхностно-активных веществ (мицеллярные структуры, пленки Ленгмюра–Блоджетт, жидкокристаллические фазы) являются термодинамически стабильными и тем не менее используются для формирования разнообразных наноструктур.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования: методы «снизу вверх» (Bottom-up) характеризуются ростом наночастиц или их сборкой из отдельных атомов; а методы «сверху вниз» (Top-down) основаны на «дроблении» частиц до наноразмеров (рис. 4.1). С синтетической точки зрения все методы синтеза делят по способу получения и стабилизации наноструктур на физические (основанные исключительно на физических воздействиях на структуру материала и не включающие химических превращений веществ) и химические (в которых образование нанофазы сопровождается химическими реакциями). Однако, поскольку эти два параметра не



Рис. 4.1. Методы получения наноматериалов

дают возможности построения единой классификации, в дальнейшем в книге мы будем отдельно рассматривать физические и химические методы получения наноматериалов в рамках классификации по типу сборки наноструктур.

Методы организации «снизу вверх» часто предполагают конденсацию наноструктур из газовой фазы. К этой группе относят так называемые высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключаящих агрегацию и рост образующихся наночастиц. Основные различия между методами этой группы состоят в способе испарения и стабилизации наночастиц. Испарение может проводиться в электрической дуге (carbon ark), с помощью лазерного излучения (laser ablation), плазменным возбуждением (plasma-ark), магнетронным распылением или обычным термическим воздействием. Конденсация осуществляется в присутствии ПАВ, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет рост (vapor trapping), или на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии. В некоторых случаях конденсацию проводят в присутствии инертного компонента, что позволяет направленно получать нанокompозитные материалы с различной микроструктурой. Если компоненты взаимно нерастворимы, размер частиц матрицы и наполнителя можно варьировать с помощью термической обработки.

Методы контролируемой организации наноструктур «снизу вверх» обычно основываются на использовании пространственно-ограниченных систем –

нанореакторов (мицелл, капель, пленок и т.д.). К числу таких методов относится синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра–Блоджетт, адсорбционных слоях или твердофазных нанореакторах. Очевидно, что размер образующихся при этом частиц не может превосходить размера соответствующего нанореактора, и поэтому указанные методы позволяют получать монодисперсные системы. Кроме того, использование коллоидных нанореакторов позволяет сформировать наночастицы различной формы и анизотропии (в том числе и малоразмерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используется для получения практически всех классов наноструктур – от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных. Сюда же можно отнести химические методы, основанные на формировании в растворах ультрамикродисперсных и коллоидных частиц при поликонденсации в присутствии поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию. Важно, что именно этот метод, основанный на комплиментарности формируемой структуры исходному шаблону, используется живой природой для размножения и функционирования биологических систем (например, синтез белков, репликация ДНК, РНК и т.д.)

Одним из наиболее простых и распространенных химических методов получения наноматериалов «снизу вверх» является использование продуктов золь-гель синтеза, позволяющего получать гомогенные оксидные системы. Химическая модификация (восстановление, сульфидирование, термическая обработка и т.д.) последних приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице. К этой же группе можно отнести гидротермальный и сольватермальный синтез, а также синтез из сверхкритических растворов.

К методам формирования наносистем «сверху вниз» в первую очередь относят механохимические методы (ball-milling), позволяющие получать наносистемы при помолке взаимонерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз под действием механических напряжений, а также использование интенсивной ультразвуковой обработки для дробления макрочастиц до наноразмеров. Химические подходы формирования высокопористых и мелкодисперсных структур «сверху вниз» обычно основаны на удалении одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химической реакции или анодного растворения (например, Rieke metals, никель Ренея). К числу этих методов можно отнести также традиционный способ получения нанокompозитов путем закалки стеклянной или солевой матрицы с растворенным веществом, в результате чего происходит выделение нановключений этого вещества в матрице (метод кристаллизации стекла, спинодальный распад сплавов). При этом введение активного компонента в матрицу может осуществляться двумя способами: добавлением его в расплав с последующей закалкой и непосредственным введением в матрицу с помощью ионной имплантации.

Мы подробно остановимся лишь на рассмотрении некоторых современных методов получения наноструктур, позволяющих достичь высокой однородности наночастиц по размеру.

4.1.1. Физические методы синтеза

4.1.1.1. Газофазный синтез

Физические методы синтеза наноматериалов получили наибольшее развитие для получения пленочных структур и покрытий, используемых сегодня в различных областях химической технологии и электроники (разд. 2.5.2). На текущий момент наиболее широко методы газофазного осаждения используют совместно с процессами литографии (см. разд. 4.6) для создания архитектуры металл-оксидных полупроводниковых транзисторов в микросхемах и процессорах современных компьютеров. В связи с этим в настоящем разделе мы лишь кратко остановимся на рассмотрении приложений газофазных методов для формирования объемных наноструктур и нанопорошков, сознательно опуская использование методов осаждения из газовой фазы для получения пленок, методы формирования которых подробно описаны в разделах 2.5.1, 2.5.2 и 2.5.3.1.

Газофазный синтез представляет собой метод, основанный на испарении металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или непосредственно на ней. Изучение испарения Zn, Cd, Se, As, Ge, Si, ZnO, SnO₂ в вакууме, водороде, азоте и углекислом газе показало, что размер получаемых частиц зависит от давления и атомной массы газа.

Установки, использующие принцип испарения-конденсации, различаются способом ввода испаряемого материала, методом подвода энергии для испарения, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного дисперсного продукта. Испарение вещества может происходить из тигля или же оно может поступать в зону нагрева и испарения в виде проволоки, впрыскиваемого порошка или в струе жидкости. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом (см. рис. 1.3, 2.32, 2.34). Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы.

Газофазный синтез позволяет получать кластеры и наночастицы размером от двух до нескольких сотен нанометров. Более мелкие частицы контролируемого размера получают с помощью разделения кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре. Например, пары металла пропускают через ячейку с гелием под давлением около 1000-1500 Па, затем выводят в высоковакуумную камеру (примерно 10⁻⁵ Па), где масса кластера устанавливается по времени пролета определенного расстояния в масс-спектрометре.

Рассмотрим основные закономерности образования наночастиц при газофазном синтезе:

1. Образование частиц происходит в зоне конденсации, которая тем больше, чем ниже давление газа. Внутренняя граница зоны находится вблизи испарителя, а внешняя граница по мере уменьшения давления газа может выйти за пределы реакционного сосуда; при давлении 100-1000 Па она находится внутри реакционной камеры диаметром $\geq 0,1$ м, и в процессе конденсации существенную роль играют конвективные потоки газа.

2. Размер наночастиц быстро увеличивается с ростом давления газа, а при высоких давлениях, 1000-10000 Па, происходит формирование наночастиц некоторого равновесного размера, практически не зависящего от давления в камере.

3. При переходе от менее плотного газа носителя к более плотному при одном и том же давлении происходит увеличение размера частиц в несколько раз.

Газофазный метод активно используется при получении нанотрубок и фуллеренов. Для синтеза углеродных наноструктур применяют самые разнообразные модификации газофазного синтеза, включая испарение в дуговом разряде, лазерное или плазменное испарение, а также метод каталитического разложения углеводородов. Однако в связи с некоторой спецификой формирования нанотрубок с использованием газофазного синтеза эти методы рассмотрены в книге отдельно (см. разд. 2.4.1.5).

Модификации газофазного метода включают химическое осаждение из газовой фазы, распылительную сушку, аэрозольный метод, парофазное разложение и т.д. В основе всех этих методов лежит предварительный перевод прекурсора осаждаемого вещества в газовую фазу. Например, метод парофазного разложения используется для получения наночастиц железа (пирофорное железо) испарением пентакарбонила железа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, в токе CO с последующим разложением при температурах 200 – 600°C.

Размер и фазовый состав получаемых наночастиц определяются как температурой синтеза, так и скоростью подачи прекурсора и расхода газа-носителя (рис. 4.2).

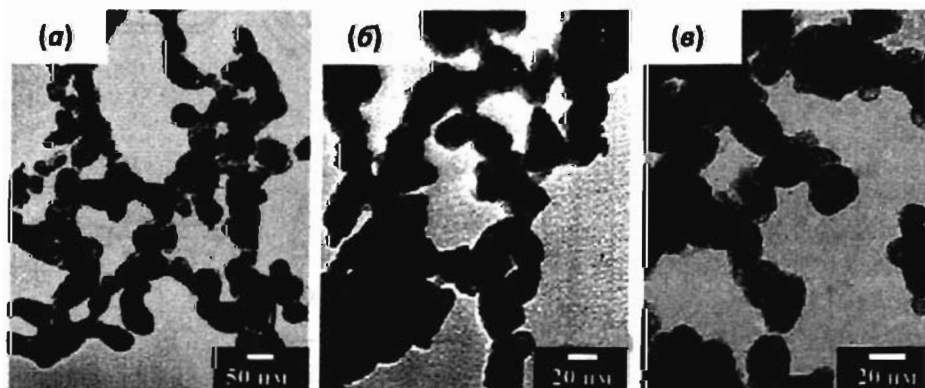


Рис. 4.2. Микрофотографии наночастиц, полученных парофазным разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при температуре 600 °С. а) расход газа $Q=400$ см³/мин, Fe_3C ; б) $Q=1600$ см³/мин, $\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$; в) $Q=4000$ см³/мин, $\alpha\text{-Fe}$

4.1.1.2. Механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв

Основой механосинтеза является механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ. Механическое воздействие при измельчении материалов носит импульсный характер, поэтому возникновение поля напряжений происходит не в течение всего времени пребывания в реакторе, а только в момент соударения частиц.

Механическое истирание рассматривают как наиболее производительный способ получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов.

Для размолва и механохимического синтеза применяют барабанные, роликовые, планетарные, шаровые и вибрационные мельницы (рис. 4.3). Все схемы мельниц основаны на создании кратковременных ударных воздействий на частицы порошка, причем в качестве активных тел могут служить как керамические барабаны (рис. 4.3а), ролики (рис. 4.3б), шары (рис. 4.3в, г, ж) или комплиментарные керамические изделия сложной формы (рис. 4.3е), так и сами частицы порошка, (как, например, в струйных мельницах, рис. 4.3з). Средний размер получаемых частиц в порошках после помола обычно варьируется от 5 до 200 нм.

Механохимический синтез позволяет получить нанокристаллические карбиды TiC, ZrC, VC и NbC из смесей порошков металлов и углерода. Карбиды образуются в процессе размолва порошков в шаровой мельнице в течение 4–12 часов.

Для получения нанокристаллических алмазных порошков можно использовать ударно-волновую обработку. При этом смесь графита с металлами подвергают

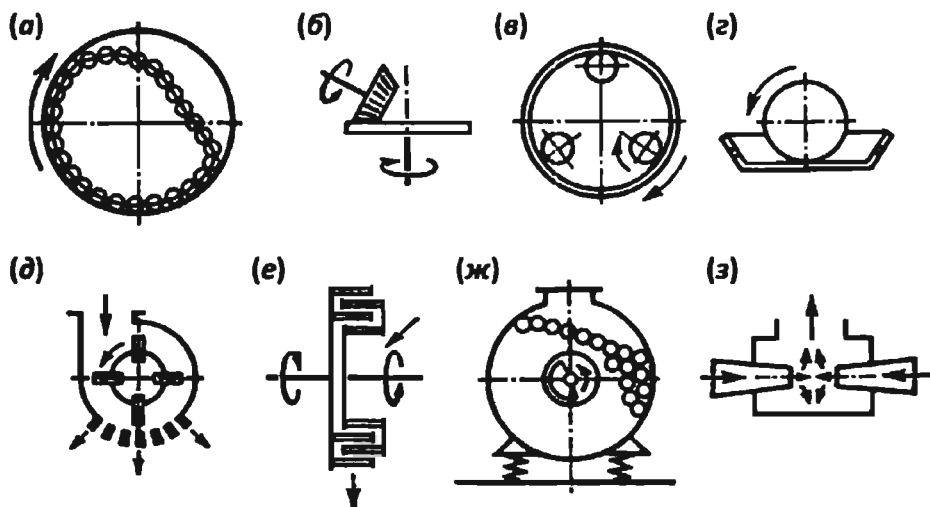


Рис. 4.3. Схемы мельниц: а) барабанная, б) роликовая, в) планетарная, г) бегуны, д) молотковая, е) пальцевый дезинтегратор, ж) вибрационная, з) струйная



Рис. 4.4. Микрофотографии наночастиц алюминия с блочной структурой, полученных электрическим взрывом в охлажденном газе

воздействию ударной волны, давление которой может достигать нескольких десятков гигапаскалей. Размер наночастиц, формирующихся под воздействием ударной волны, составляет около 4 нм. Более технологичным подходом для получения алмазных порошков является взрыв органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Наночастицы некоторых металлов могут быть получены электрическим взрывом при воздействии на металлический проводник импульса большой мощности. Этот метод позволяет получать агрегированные нанопорошки с диаметром частиц в интервале от 10 до 100 нм, причем понижение температуры газовой среды ограничивает процессы объединения кластеров. Дисперсность порошка зависит от параметров электрического взрыва и обратно пропорциональна диаметру проводника. Результаты просвечивающей электронной микроскопии нанопорошков показывают, что формируемые наноструктуры обладают ярко выраженной блочной структурой (рис. 4.4).

4.1.2. Химические методы синтеза

4.1.2.1. Золь-гель метод

Традиционно под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающую приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Однако в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. При кажущейся простоте и универсальности золь-гель метода свойства оксидного продукта оказываются чрезвычайно чувствительными к условиям процесса на всех его этапах.

Обычно золь-гель метод включает в себя формирование металлооксидных полимерных цепей – золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды чрезвычайно химически активны. Их дегидратация происходит при весьма низких температурах, иногда непосредственно в процессе гидролиза, и сопровождается образованием кристаллических оксидов с малым размером частиц ($d \leq 10$ нм) и высокоразвитой поверхностью. При образовании золь-гелей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей. Как правило, размер нанокристаллов возрастает с увеличением продолжительности реакции (поскольку к поверхности нанокристалла поступает больше вещества) и с повышением температуры (возрастает скорость роста существующих зародышей (см., например, рис. 4.11)). Систематическое исследование реакционных параметров, таких как продолжительность реакции, температура, концентрация и химический состав реагентов, позволяет контролировать размер, форму и качество нанокристаллов.

Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров. Очевидно, что именно эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов. Таким образом, для направленного получения наносистем золь-гель методом необходимо знание механизмов гидролиза и поликонденсации. В реальности синтез оксидов металлов золь-гель методом оказывается сопряжен с рядом трудностей. Так, скорости гидролиза алкоксидов или неорганических солей, используемых при синтезе, могут оказаться слишком высокими, что приводит к микронеоднородностям системы. Кроме того, неполное протекание гидролиза часто негативно сказывается на химической и механической стабильности формируемых структур и изменении этих параметров в процессе “полезной работы” материала.

Универсальными прекурсорами в золь-гель технологии являются алкоколяты металлов. В настоящее время известны алкоколяты всех переходных элементов, металлов, а также лантанидов. Эти соединения чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным частицам, например, таким, как молекулы воды. Основным достоинством алкоколятов является то, что в результате гидролиза не образуется никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть легко удалены путем промывания или термической обработки. Другим достоинством является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкокогрупп и концентрацией нуклеофильных агентов, что позволяет точно контролировать процессы гелеобразования. Кроме того, реакционную способность алкоколятов можно варьировать путем образования смешаннолигандных комплексов, например, с β -дикетонами.

Популярность классического варианта золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие, как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т.д. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золь-гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые затем применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов. Однако контролировать форму и размеры частиц при высушивании и термообработке гелей оказывается чрезвычайно трудно. Как правило, в результате этого процесса образуются микропористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности около $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Улучшение функциональных свойств наноматериалов становится возможным благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов реакции.

Золь-гель метод синтеза наночастиц относительно легко реализуется в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, в отличие от синтеза в нанореакторах, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. В-третьих, этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы. И наконец, в ряде случаев получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом.

4.1.2.2. Гидротермальный и сольвотермальный синтез

В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде при повышенных температуре и давлении и возможность последующей кристаллизации растворенного материала из жидкой фазы. Высокая температура воды играет важную роль в трансформации материала прекурсора, поскольку при этом создается повышенное давление паров, а сама структура воды отличается от таковой при комнатной

температуре. К тому же при высокой температуре изменяются свойства самих реагентов (растворимость, скорости диффузии, реакционная способность). Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных наночастиц и нанотрубок. В ходе процесса эти параметры могут варьироваться для достижения максимально высокой скорости спонтанного зародышеобразования и узкого распределения наночастиц по размерам.

Выбор растворителя не ограничивается лишь водой, а включает и другие полярные и неполярные растворители, такие, как толуол, бензол, спирт и т.д. Практически метод реализуется нагревом смеси реагентов в подходящем растворителе в автоклаве. Гидротермальный синтез проводится, как правило, при температурах 100-370 °С (критическая точка воды: 374,2 °С, 21,4 МПа). В случае использования высококипящих растворителей температура синтеза может достигать 600 °С. При более высоких температурах реализуют синтез в сверхкритических условиях.

Методы сольвотермального синтеза и синтеза в сверхкритических условиях позволяют получать самые разные типы наноструктур (рис. 4.5), начиная от простых веществ (Ge, Si), оксидов и халькогенидов, таких, как SiO_2 , TiO_2 , ZnO , PbS , ZnS , CdS , и заканчивая сложными соединениями ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, LaMnO_3 , и т.д.) и сложными наноструктурами (цеолиты, мезопористый диоксид кремния и диоксид титана, разд. 4.5.1.1 и 4.5.2.1). Нанокристаллы, полученные этим методом, обычно хорошо закристаллизованы, но имеют широкое распределение по размерам. Качественный контроль размера и формы наночастиц, получаемых гидротермальным синтезом, все еще остается предметом активных исследований.

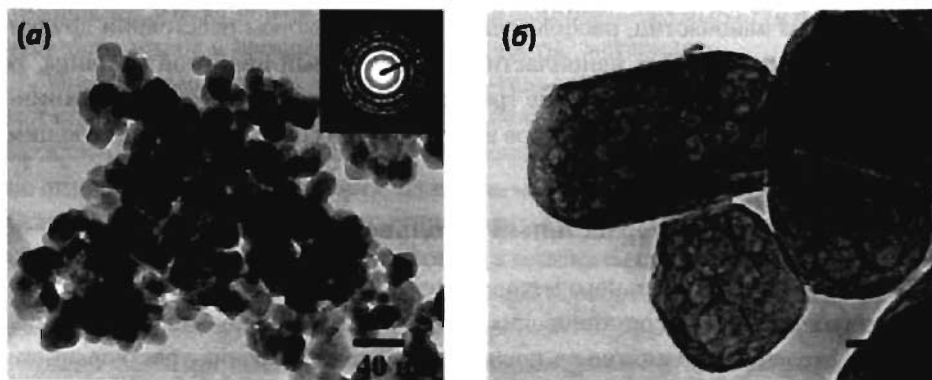


Рис. 4.5. Микрофотографии нанокompозита ZnO/TiO_2 , полученного золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой (а), и мезопористого TiO_2 , полученного гидротермальным синтезом при температуре 250°С (б)

4.1.2.3. Коллоидные нанореакторы

Коллоидные системы можно назвать прямыми предшественниками наносистем. Именно коллоидные растворы наночастиц (например, коллоидные растворы золота – т.н. пурпурное золото) были первыми известными человеку наноструктурами. Они применялись в технологии задолго до открытия поверхностно-активных веществ – основных стабилизаторов коллоидных растворов.

Синтез наноструктур в пространственно-ограниченных коллоидных системах, так называемых нанореакторах, является очевидным и на сегодняшний день наиболее распространенным подходом к получению наноразмерных систем. В качестве коллоидных нанореакторов наиболее часто используют обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра–Блоджетт, микроэмульсии и т.д. (рис. 4.6). К этой же группе методов относят биомиметический (основанный на подражании природным процессам) и биологический подходы, в которых в качестве нанореакторов выступают биомолекулы (белки, ДНК, РНК и др.). Основным преимуществом пространственного ограничения реакционной зоны, в которой происходит образование нанофазы, является высокая степень монодисперсности синтезируемых частиц, редко достижимая другими методами. Очевидно, что размер образующихся в нанореакторе частиц не может превосходить размера самого нанореактора.

Формирование пространственно-ограниченной реакционной зоны в коллоидных системах происходит, главным образом, в результате нековалентных (лиофильных/лиофобных, вандерваальсовых, электростатических) взаимодействий органических молекул между собой. Именно на этом принципе построены природные нанореакторы и наноконтейнеры: нековалентно связанные молекулярные системы ограничивают реакционную зону, а встраиваемые в стенки реактора органические мембраны служат для регулирования потока вещества. Так происходит биоминерализация, транспорт и хранение биологически активных веществ в живых организмах. Однако биологические нанореакторы и процессы, происходящие в них, оказываются слишком сложны для непосредственной репликации в технологии.



Рис. 4.6. Типы наиболее часто используемых нанореакторов

Мицеллы. Типы мицеллярных систем

Наиболее часто встречаются коллоидные нанореакторы, формирующиеся благодаря лиофильно/лиофобным (или гидрофильно/гидрофобным) взаимодействиям. В этом случае молекулы, ограничивающие реакционную зону, должны являться амфифильными, то есть иметь неполярный «хвост», растворимый в неполярных растворителях, или гидрофобный «хвост», и полярную «голову», обладающую гидрофильными свойствами. В воде гидрофобные части таких молекул стремятся объединиться, формируя неполярный «островок» (часто сферической формы) в полярном растворителе.

Самыми яркими амфифильными свойствами обладают молекулы и ионы поверхностно-активных веществ (ПАВ). На одном конце молекулы ПАВ располагаются отрицательно ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, $-\text{COO}^-$) или положительно ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$) заряженные группы, а на другом – длинный неполярный углеводородный радикал. Примером ПАВ может служить додецилсульфат натрия $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ – один из наиболее распространенных компонентов моющих средств.

Попадая в воду, молекулы ПАВ прежде всего заполняют ее поверхность, образуя мономолекулярную пленку. В пленке полярная часть молекулы оказывается погружена в воду, а неполярный гидрофобный радикал находится в воздухе, что приводит к понижению поверхностного натяжения воды (отсюда происходит термин «поверхностно-активные вещества»). После заполнения поверхности новые молекулы ПАВ переходят в объем воды, а при достижении определенной концентрации – критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – начинают спонтанно образовывать агрегаты (ансамбли) молекул. Основные типы структур, образующихся в системах ПАВ–вода–масло, показаны на рис. 4.7. В нормальных мицеллах гидрофобные углеводородные окончания ПАВ ориентированы друг к другу внутрь мицеллы, а гидрофильные группы ПАВ находятся в контакте с окружающей водной средой. Выше критической концентрации мицеллообразования изменяются физические свойства молекул ПАВ (осмотическое давление, плотность, солибилизация, поверхностное натяжение, проводимость, самодиффузия).

В неполярных растворителях аналогичным образом возможно образование коллоидных структур, в которых углеводородные хвосты расположены по внешней нормали к поверхности, – так называемые обращенные мицеллы и обратные микроэмульсии типа «вода–масло», в противоположность эмульсиям «масло–вода» в системах, где полярная фаза преобладает над неполярной. Таким образом, в обращенных мицеллах гидрофильные группы образуют полярное ядро, а гидрофобные «хвосты» обращены наружу.

При увеличении концентрации ПАВ мицеллы могут деформироваться и приобретать несферическую форму (рис. 4.7 и 4.8). Структура мицелл может быть определена из геометрических параметров молекул ПАВ, таких, как площадь

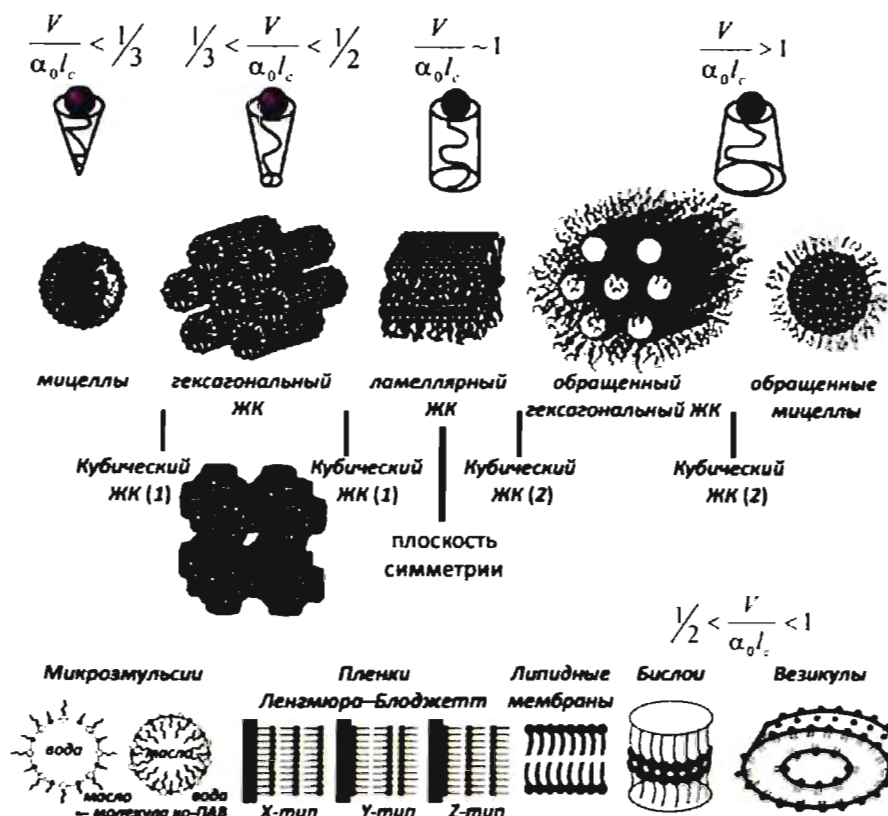


Рис. 4.7. Основные типы мицеллярных систем, образуемых поверхностно-активными веществами в зависимости от структуры и геометрии молекул ПАВ в растворителях



Рис. 4.8. Схематическая фазовая диаграмма системы ПАВ-масло-вода, иллюстрирующая различные варианты упаковки молекул ПАВ в зависимости от концентрации компонентов

сечения гидрофильного конца α_0 , объем V и максимальная длина l_c алкильного окончания. Геометрия агрегатов подчиняется следующим правилам (рис. 4.7):

- а) сферические мицеллы: $\frac{V}{\alpha_0 l_c} < \frac{1}{3}$;
- б) несферические мицеллы и жидкие кристаллы: $\frac{1}{3} < \frac{V}{\alpha_0 l_c} < \frac{1}{2}$;
- в) ламеллярные жидкие кристаллы: $\frac{V}{\alpha_0 l_c} \sim 1$;
- г) везикулы, микроэмульсии и двухслойные мицеллы: $\frac{1}{2} < \frac{V}{\alpha_0 l_c} < 1$;
- д) обращенные мицеллы и жидкие кристаллы: $1 < \frac{V}{\alpha_0 l_c}$.

В зависимости от концентрации компонентов в системе вода-масло-ПАВ, молекулы поверхностно-активных веществ могут изменять свою геометрию, задавая таким образом структуру мицелл или геометрию фазы жидкого кристалла. По мере увеличения неполярности растворителя в ПАВ-содержащих системах обычно наблюдается переход от единичных сферических мицелл к фазам жидких кристаллов (с гексагональной, кубической или ламеллярной структурой) с дальнейшим формированием обращенных жидких кристаллов и обращенных мицелл (рис. 4.7, 4.8). В случае обращенных мицелл количество агрегатов, как правило, мало, и они не столь чувствительны к концентрации ПАВ. Поэтому для них не наблюдается какого-либо определенного значения ККМ. Итак, обращенные мицеллы могут растворять относительно большое количество воды без изменения структуры, что позволяет использовать их для синтеза наночастиц контролируемого размера.

Кроме молекул ПАВ в состав мицеллярных систем могут входить и другие компоненты: именно так происходит образование диблок-, или триблок-сополимеров. Возможно образование мицеллярных систем и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности, например, пленок Ленгмюра–Блоджетт или адсорбционных слоев на границе раздела фаз.

Следует заметить, что связанные нековалентными взаимодействиями молекулы в составе мицеллярных систем находятся в постоянном движении. Для них характерно состояние динамического равновесия, включающее их непрерывное образование и распад. Так, период полураспада мицелл ПАВ лежит в интервале от нескольких миллисекунд до 1 секунды, а время жизни одной молекулы в мицелле составляет всего $10^{-3} - 10^{-7}$ с. Интересно, что наноструктурированная фаза, создаваемая ансамблем молекул ПАВ, практически не имеет макроскопического аналога.

Следует заметить, что динамичность границы раздела полярной и неполярной фаз позволяет осуществлять постепенный приток вещества в мицеллу, т.е. посте-

пенно доставлять реагенты для проведения химической реакции в ее объеме. В результате появляется возможность объединить высокую полярность основной массы водной среды а, следовательно, и возможность сохранения высокой скорости ионных реакций, с диэлектрическими и сольватационными свойствами неполярной системы. Таким образом, возможность накопления в объеме мицеллы активного компонента позволяет осуществлять контролируемое взаимодействие в пространственно ограниченных условиях, т.е. в нанореакторе.

Часто мицеллярные системы называют микрогетерогенными. Принципиальное отличие таких сред от привычных гомогенных растворов состоит в возможности растворения в них как гидрофильных, так и гидрофобных молекул. При этом растворение вещества будет происходить только в одном из компонентов системы, то есть молекулы или ионы растворенного вещества взаимодействуют только с сольватирующей фазой, а не со всем объемом растворителя.

В природе мицеллоподобные структуры образуются в крови, межтканевой жидкости, липосомах, рибосомах и т.д. Природная биоминерализация (биологический аналог синтеза в коллоидных нанореакторах) представляет собой процесс образования и роста неорганических кристаллов на органических тканях, в результате которого в живых организмах формируются кости, зубы, защитные панцири и т.д. Зарождение кристаллов происходит на биополимерной матрице, организованной в систему ориентированных ячеек, волокон или плоскостей, которая и осуществляет биологический контроль за ростом кристаллов.

Благодаря своей амфифильной природе и специфической геометрии, молекулы липидов агрегируются в разбавленных водных растворах в замкнутые бислойные структуры, такие, как везикулярные пузырьки или липосомы. Наличие полости внутри таких агрегатов позволяет биологически активным веществам и ферментам организовывать и контролировать процесс образования наноструктур, встраиваясь в межфазную мембрану или непосредственно входя в объем мицелл. Несмотря на невозможность непосредственного использо-

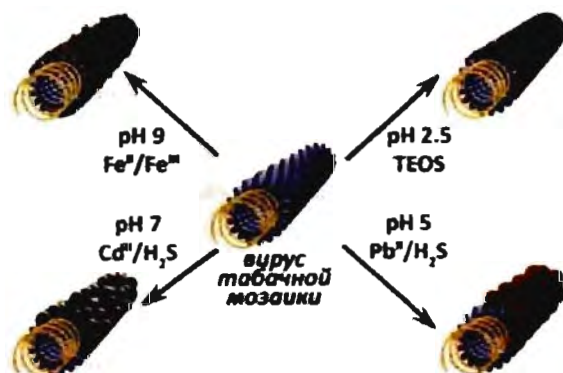


Рис. 4.9. Схема получения нанотрубок оксидов и халькогенидов металлов на поверхности вируса табачной мозаики

вания природных нанореакторов в технологических процессах, исследование природных нанореакторов является одной из наиболее активно развивающихся областей современной науки. Одним из ярких примеров подобных систем является ферритин, который используется природой для хранения железа в виде наночастиц гидратированного оксида железа (III) в протеиновой оболочке. Химическая модификация этого протеина позволяет получать наночастицы оксидов и гидроксидов других элементов, например оксида марганца или гидроскида уранила. Другим примером может быть вирус табачной мозаики, на основе которого проводят синтез нанотрубок различных составов (рис. 4.9). В зависимости от условий синтеза оказывается возможно получение нанотрубок оксидов железа, оксида кремния (поликонденсация тетраэтилортосиликата, TEOS), сульфидов и селенидов свинца и кадмия.

Синтез в обращенных мицеллах

Для химического синтеза наночастиц обычно применяют не прямые, а обращенные мицеллы. В первую очередь это связано с природой получаемых наночастиц. Так, подавляющее большинство функциональных материалов представлено металлическими, ионными, полярными или поляризуемыми соединениями, хорошо сольватируемыми водой. Реагенты, необходимые для синтеза таких систем, обычно являются водорастворимыми, что делает использование водной среды предпочтительным. В обращенных мицеллах водная фаза содержится в замкнутом объеме мицеллы и, соответственно, является пространственно-ограниченной.

В целом методы синтеза наночастиц с использованием обращенных мицелл могут быть разделены на две группы. Первая из них основана на смешении двух типов обращенных мицелл, содержащих необходимые реагенты. Из-за коалесценции обращенных мицелл происходит обмен материала в каплях, реакция и образование наночастиц в ядрах мицелл. В основе второго метода лежит реакция между веществом, растворенным в лиофильной среде, и веществом, заключенным в обращенной мицелле. В обоих случаях синтез наночастиц включает подготовку мицеллярного раствора (система «вода – масло – ПАВ») реагента в концентрации несколько мМ (или двух растворов для обменной реакции) и введение модификатора (или смешение реагентов), приводящее к образованию в пулах обращенных мицелл малорастворимых соединений – синтезируемых наночастиц. Примером таких реакций может быть получение наночастиц золота восстановлением тетрахлороаурата (III) или получение наночастиц CdSe в результате реакции взаимодействия олеата кадмия, $\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$, с триоктилфосфинселеном, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PSe}$. Интересно, что в обращенных мицеллах могут быть получены не только сферические частицы, но также наностержни и даже нанонити.

Для исследования полученных наночастиц их иммобилизуют на твердых подложках. Осаждение наночастиц контролируют спектральными методами по изменению интенсивности соответствующей полосы поглощения или испускания.

Было показано, что использование обращенных мицелл позволяет увеличить химическую стабильность наночастиц. По сравнению с методом формирования коллоидных наночастиц в молекулярном растворе со стабилизатором, преимущество синтеза в обратных мицеллах заключается в наличии пространственного ограничения реакционной зоны (внутри пула мицелл действуют радиальные силы) с постепенным поступлением реагентов через мицеллярную мембрану. Оболочка мицеллы создает ограничения для роста агрегатов, позволяя получать частицы малых размеров.

Однако средний размер частиц, синтезированных в мицеллярных растворах, достаточно часто превышает диаметр коллоидных реакторов, а сам раствор мутнеет с образованием осадка. Основной причиной этого является значительная динамическая подвижность мицеллярных стенок. В то же время в каждом конкретном случае существуют способы, позволяющие избежать подобного укрупнения частиц с последующим выпадением осадка. Например, при получении наночастиц золота из солей золота (III) образование агрегатов происходит в результате окисления поверхности наночастиц. Устойчивость системы может быть существенно повышена при пропускании инертного газа через исходные растворы реагентов. Альтернативным способом стабилизации наночастиц является введение в мицеллярный раствор веществ, координирующих поверхностные атомы частицы («capping»-агентов), что предотвращает ее окисление и дальнейший рост. Примером таких веществ в случае наночастиц золота может служить тиоглицерин и другие серосодержащие органические соединения.

Как правило, «capping»-агенты прерывают рост кластера путем ковалентного связывания с его поверхностью. Этот подход можно рассматривать как аналог органических реакций полимеризации (стадий инициирования, роста и обрыва цепи). На рис. 4.10 представлена схема этого метода на примере образования кластеров CdS. На первой стадии смешение сульфид-ионов с ионами кадмия инициирует образование кластера CdS. Затем, аналогично стадии роста полимерной цепи, происходит рост кластера, поддерживаемый

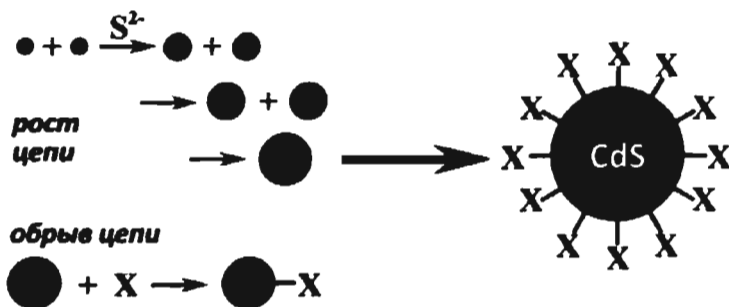


Рис. 4.10. Схема синтеза кластеров CdS, покрытых тиофенолатом (X – тиофенолат-ион). Рост кластера CdS аналогичен росту полимерной цепи и происходит до тех пор, пока поверхность кластера не покрывается терминирующим агентом – X

добавлением в реакционную смесь сульфид-ионов и ионов кадмия. Ограничение роста кластера обеспечивается «capping»-агентом, в данном случае тиофенолатными ионами ($C_6H_5S^-$), которые обволакивают растущий кластер, связывая его поверхность. Средний размер кластеров можно контролировать, регулируя отношение сульфид- и тиофенолат-ионов в растворе. Было установлено также, что покрытые тиофенолатом кластеры CdS могут продолжать расти, если добавить избыточное количество сульфид-ионов. Это свойство широко используется для получения узко распределенных по размеру кластеров.

Стабильность и однородность образующихся кристаллитов по размеру обеспечивается динамическим равновесием между нанокристаллом и сольватированной формой атомов или ионов. Маленькие кристаллиты менее стабильны, чем крупные, и стремятся распастись на соответствующие атомы или ионы с последующей рекристаллизацией в более крупные и более термодинамически стабильные частицы (оствальдовское созревание).

К факторам, влияющим на стабильность, размер и монодисперсность получаемых наночастиц, относят температуру, природу ПАВ (обычно выбирают ПАВ с наиболее низкой способностью к гидратации и низкой скоростью гелеобразования, например ПАВ с полиэтилен-алкидной полярной частью или Triton X-100) и соотношение вода–ПАВ, или степень гидратации (обычно степень гидратации составляет около 3-5 и играет наибольшую роль при формировании оксидных и гидроксидных наночастиц, когда их размер сильно зависит от гидролиза и гелеобразования).

В зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества и степени гидратации возможно образование мицелл с различной формой, включая сферы, цилиндры, ламели, сферолиты. Размер и форма нанореактора в свою очередь определяет соответствующие параметры синтезируемых наночастиц.

Для повышения стабильности наночастиц, получаемых в мицеллярных системах, часто используют мягкие окислители и восстановители, такие, как гидразин, борогидрид, биологически активные соединения, т.н. биореагенты (например, растительные пигменты из группы флавоноидов). При этом также расширяется круг синтезируемых объектов. Последнее обусловлено хелатирующими свойствами флавоноидов в отношении ряда металлов, в том числе меди, цинка, алюминия, железа, кобальта, никеля и др. В ряде работ утверждается, что полученные с использованием биореагентов наночастицы серебра приобретают некую специфическую антимикробную и каталитическую активность, сохраняемую и после нанесения на твердые поверхности. Причины этого, однако, пока непонятны, что подвергает сомнению сам факт увеличения активности наночастиц.

В последнее время огромную популярность приобрел метод синтеза наночастиц металлов и полупроводниковых соединений с использованием производных триоктилфосфина (ТОР, $(C_8H_{17})_3P$) в качестве мицеллообразующих компонентов. Этот метод позволяет не только расширить диапазон температур синтеза вплоть до 350 °С, но и непосредственно использовать производные триоктилфосфина

(например, триоктилфосфинселенид, TOPSe, $(C_8H_{17})_3PSe$) в качестве реагентов. Монодисперсные наночастицы CdSe диаметром от 2 до 10 нм ($\sigma \sim 5\%$) были получены разложением $Cd(CH_3)_2$ в присутствии TOPSe в триоктилфосфиноксиде (TOPO, $(C_8H_{17})_3PO$) при температуре 120–300 °С. При этом TOPO координирует поверхностные атомы кадмия, образуя гибридные наноструктуры CdSe/TOPO. Контроль размеров частиц осуществляется в основном варьированием температуры синтеза: при более высокой температуре образуются более крупные частицы. Было также установлено, что растущие поверхности нанокристаллитов имеют преимущественные направления роста, благодаря чему возможно образование несферических частиц.

Похожий процесс, при котором происходит термическое разложение алкилдитиокарбамата ($RR'NCSS^-$) или алкилдиселенокарбамата ($RR'NCSeSe^-$) свинца, приводит соответственно к образованию кубических нанокристаллитов PbS или PbSe. Этот метод был также реализован для получения однородных нанокристаллов CdS, InP, InAs, Fe, а также для наноструктур “ядро в оболочке”.

Контроль морфологии наноструктур

Напомним, что свойства веществ в нанокристаллическом состоянии во многом определяются размерным фактором, то есть пространственным ограничением электронной плотности физической поверхностью кристаллита (см. раздел 3.1). Например, показано, что свет, испускаемый при возбуждении монокристаллических наностержней, линейно поляризован по оси роста. Кроме того, электронную структуру анизотропных наночастиц металлов можно рассматривать как экспериментальную модель потенциальной ямы заданной морфологии. Наконец, в наноэлектромеханических системах предполагается использование не только сферических, но и анизотропных наноструктур. Поэтому контроль морфологии наночастиц – одна из первостепенных задач современной наноауки. Для синтеза наноструктур заданной формы предложены специальные синтетические схемы, позволяющие контролируемо формировать нанокристаллы в форме стержней, удлинённых сфер, тетраэдров, кубов и шестиугольников. Возможность получения наночастиц заданной морфологии во многом определяется пониманием механизмов роста наноструктур.

При формировании наночастиц в обращенных мицеллах каждой концентрации реагентов и, соответственно, степени пересыщения образовавшегося продукта (мономера) соответствует определенный критический размер наночастиц. С термодинамической точки зрения при этом размере частицы в растворе находятся в “седловинной точке” фазовой кривой. Все кристаллы, имеющие меньший размер, будут растворяться. Зародыши крупнее критического размера будут по мере роста уменьшать свободную энергию и формировать устойчивые частицы. Поскольку скорость роста частиц зависит от их размера и уменьшается по мере приближения к равновесному значению, то возможна фокусировка распределения

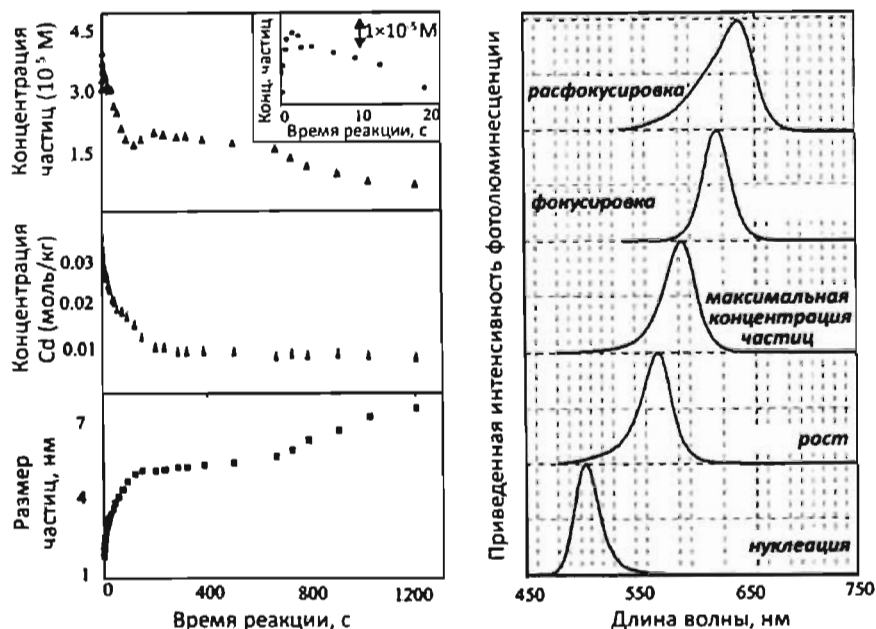


Рис. 4.11. Временная эволюция размера, концентрации нанокристаллов CdSe и мономера Cd в растворе во время реакции. Справа – временная эволюция спектра фотолюминесценции нанокристаллов CdSe, отражающая распределение частиц по размерам

частиц по размерам при достаточной степени пересыщения раствора (при $t < 400$ с на рис. 4.11). Уменьшение степени пересыщения по мере роста наночастиц способствует увеличению критического размера, что вызывает созревание Оствальда и дефокусировку, когда распределение по размерам уширяется за счет растворения мельчайших частиц и роста более крупных (второй этап роста частиц при $t > 600$ с на рис. 4.11). Распределение частиц по размерам при этом хорошо наблюдать по спектрам фотолюминесценции коллоидного раствора наночастиц (рис. 4.11, см. разд. 3.1.2). Распределение может быть вновь сфокусировано инъекцией дополнительной порции мономера, которая компенсирует израсходованный на рост материал и сдвигает критический размер к меньшему значению. На этой стадии роста нанокристаллов как время, так и размер фокусировки изменяются с изменением концентрации мономера. Например, при синтезе нанокристаллов CdSe, при исходном мольном соотношении Cd/Se, равном 1,4:1, время фокусировки составляет ~20 мин, а сфокусированный размер 5,4 – 6,6 нм. При уменьшении объема инъекции на 15% этап фокусировки нанокристаллов может длиться достаточно долго (до 1 ч).

Для формирования анизотропных частиц нуклеация является самой важной и определяющей стадией. С термодинамической точки зрения все нанокристаллы должны характеризоваться одинаковой формой, обеспечивающей минимальную равновесную энергию, которая определяется классической теорией. С другой



Рис. 4.12. Условия роста нанокристаллов различной формы

стороны, динамика роста существенно зависит от направления (кристаллографической ориентации ростовых плоскостей), что может значительно влиять на форму нанокристалла. Таким образом, возможность формирования нанокристаллов заданной формы нередко зависит только от кинетических факторов. Перед тем как система достигнет равновесия, некоторые метастабильные формы нанокристаллов могут быть зафиксированы резким “замораживанием” реакции.

Рассмотрим в качестве примера рост нанокристаллов CdSe. При низких концентрациях мономера или большой продолжительности роста все нанокристаллы растут в форме, обеспечивающей минимальную свободную энергию, т.е. в форме сфер. С другой стороны, средняя концентрация мономера позволяет получать анизотропные сильно вытянутые эллипсоидальные частицы. При высокой концентрации мономера образуются палочки и протяженные структуры. Если концентрация мономера в растворе очень высока, то раствор обеспечен существенным количеством мономера для каждого направления роста в структуре сфалерита, и в результате получаются наночастицы, имеющие форму тетрапода (рис. 4.12).

Точный контроль условий синтеза и тщательный выбор сурфактанта позволили получить наночастицы CdSe в форме прутков, стрелок, слезинок и даже “пропел-



Рис. 4.13. Нанострелки CdSe

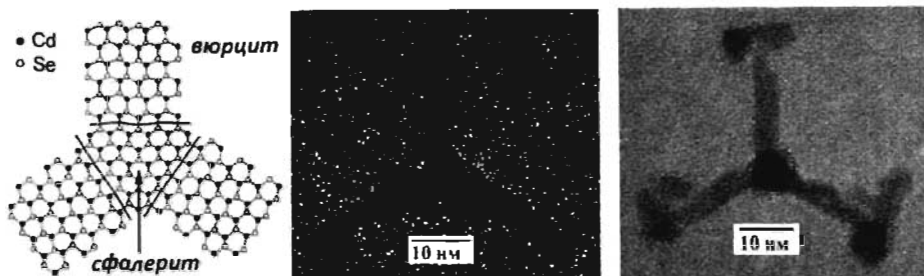


Рис. 4.14. Формирование "нанопропеллеров" CdSe

леров" (рис. 4.13 и 4.14). Формирование таких структур становится возможным благодаря структурным особенностям роста кристаллов CdSe: "переключение" процесса роста различных модификаций этого вещества путем варьирования степени пересыщения и температуры синтеза позволяет вырастить наностержни вюрцита непосредственно на тетраэдрическом сфалеритном ядре частицы. Немаловажным является и торможение роста на каждой стадии синтеза. Для этого используют поверхностно-активные вещества, покрывающие кристаллиты стабильной инертной оболочкой и предотвращающие агрегацию наночастиц в растворе.

Синтез в микроэмульсиях

Микроэмульсии – термодинамически относительно устойчивые, изотропные жидкие коллоидные системы, образующиеся самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (например, вода и масло) и стабилизированные межфазной пленкой поверхностно-активного вещества. От обращенных мицелл микроэмульсии отличаются большим размером капель (диаметр которых может достигать 100 нм). Образование капель еще большего диаметра затруднено, так как по достижении критической концентрации масла в воде происходит расслоение системы. Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой микрокапель диспергированной фазы, а также реологическими свойствами межфазных границ – адсорбционных слоев.

Наиболее простой подход к синтезу наночастиц в микроэмульсиях заключается в диспергировании водной фазы, содержащей не взаимодействующие при обычных условиях реагенты, в неполярной жидкости, содержащей ПАВ, до получения стабильной эмульсии (рис. 4.15). Последующее инициирование реакции (с помощью подъема температуры или облучения УФ светом) в ограниченном объеме микрокапель приводит к формированию наночастиц, размер которых определяется содержанием реагентов в отдельных каплях.

Для формирования частиц с помощью химических взаимодействий в микроэмульсиях смешивают две идентичные (содержащие одно и то же ПАВ, с одинаковым соотношением вода–масло) обращенные микроэмульсии, водные фазы которых содержат исходные реагенты, например хорошо растворимые соли, образующие

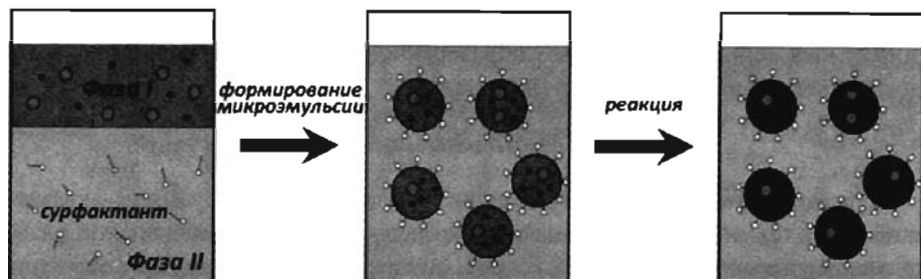


Рис. 4.15. Принцип синтеза наночастиц в микроэмульсиях

после завершения реакции необходимое малорастворимое вещество. Иллюстрацией может служить реакция получения CdS из микроэмульсий, содержащих сульфат кадмия и сульфид натрия. При коалесценции микрокапель в результате ионообменной реакции в них происходит выпадение осадка сульфида кадмия.

Скорость взаимодействия реагентов и размер образующихся частиц определяются частотой столкновения и вероятностью коалесценции микрокапель. Частота столкновения капель, в свою очередь, зависит от скорости диффузии диспергированной фазы в углеводородной среде, тогда как процесс обмена определяется взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ и гибкостью межфазной поверхности. Было показано, что константа скорости межмицеллярного обмена увеличивается с увеличением длины цепи углеводорода.

Образование наночастиц в микроэмульсиях определяется следующими стадиями: броуновской диффузией микрокапель, приводящей к их столкновениям; раскрытием адсорбционного слоя и коалесценцией; диффузией молекул реагентов; их взаимодействием и декоалесценцией с образованием новых микрокапель, содержащих наночастицы. Следует отметить, что взаимодействие реагентов в микрокаплях фактически не нарушает равновесия между фазами мицеллярного раствора. Можно выделить ряд факторов, влияющих на протекание реакции получения наночастиц. К ним относятся соотношение водной фазы и ПАВ в системе, природа ПАВ, структура и свойства стабилизированной водной фазы, размер капель, динамические свойства микроэмульсии, концентрация реагирующих веществ в водной фазе и, естественно, температура.

Следует также отметить, что в мицеллярных растворах и микроэмульсиях локальные концентрации солюбилизированных веществ могут на несколько порядков превышать их средние объемные концентрации. Именно с этим связано явление ускорения химических реакций в мицеллярных растворах, которое известно в литературе как мицеллярный катализ. Обычно скорость процесса в микрогетерогенных средах лимитируется скоростью реакции внутри мицелл.

Основным недостатком синтеза неорганических наночастиц в микроэмульсиях является широкое распределение получаемых частиц по размерам, что связано с высокой скоростью перестройки мицелл (порядка миллисекунд) по

сравнению со скоростью протекания обычных химических реакций. Таким образом, становится возможным образование наноструктур, размер которых превышает диаметр единичной мицеллы.

Миниэмульсии

Нередко синтез наночастиц проводят в обращенных миниэмульсиях – квазиустойчивых гетерофазных системах, представляющих собой капли водной фазы, диспергированные в неполярной жидкой (дисперсионной) среде. Для получения стабильных миниэмульсий необходимо избегать деградации системы, которая может произойти в результате диффузии и коалесценции капель с последующим расслоением системы. При простом механическом разбиении гетерогенной системы «масло-вода» в присутствии ПАВ происходит образование капель с широким распределением по размерам. Несмотря на частичную стабилизацию границы раздела молекулами ПАВ, полностью предотвратить коалесценцию капель и сформировать однородную систему в миниэмульсиях не удастся. Метод стабилизации миниэмульсий, основанный на введении в диспергированную фазу дополнительного компонента, был предложен Келером в 1922 году. Термодинамическая модель этого процесса была разработана 30 лет спустя – лишь в 1952 году. Известно, что эволюцию эмульсии во времени определяют две противодействующие силы – осмотическое давление захваченных в капли частиц и поверхностное натяжение микрокапель. Введение в капли третьего компонента может привести к понижению общего осмотического давления, определяемого по закону Рауля, что, в свою очередь, позволяет уменьшить их равновесный размер. Так, добавление в систему в качестве третьего компонента ультрагидрофобного вещества дает возможность значительно повысить стабильность микроэмульсий. Таким образом были созданы стабильные кровезаменители на основе эмульсий фторзамещенных ароматических углеводородов. Предотвратить коалесценцию капель обычно удается выбором подходящего ПАВ.

Для получения стабильных миниэмульсий обычно используют ультразвуковое разбиение системы «масло-вода» (рис. 4.16). Следует отметить, что образование однородной микрогетерогенной системы – достаточно длительный процесс ввиду низкой скорости диффузии и образования монослоя молекул ПАВ на границе раздела фаз. Образующиеся микрокапли называют «критически стабильными», что соответствует термодинамически метастабильному состоянию системы, которое характеризуется постоянным распадом и коалесценцией капель. Однако такое состояние может существовать достаточно долго: стабилизированные ультрагидрофобными соединениями миниэмульсии могут храниться месяцами, не изменяя среднего размера капель. Кроме того, химические реакции в миниэмульсиях незначительно сказываются на размере капель, а образование нерастворимых в воде соединений (например, неорганических наночастиц) приводят к большей стабилизации системы. Действительно,

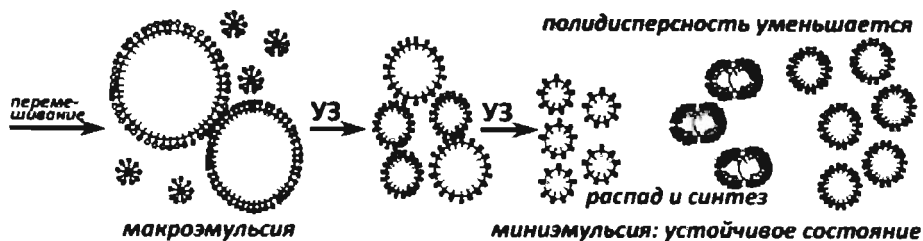


Рис. 4.16. Схема формирования стабильной миниемульсии под действием ультразвука

общая энергия системы «вода-наночастицы-масло» оказывается меньше суммы энергий систем «вода-масло» и «вода-наночастицы». Таким образом, в некоторых случаях формирование миниемульсий оказывается возможным даже без участия поверхностно-активных веществ.

Минимальное количество ультрагидрофобного соединения, требуемое для стабилизации миниемульсий, составляет 0,4 мол. % от количества основной фазы, что значительно меньше, чем в случае микроэмульсий, а размер капель слабо зависит от количества введенного ультрагидрофобного вещества. В качестве таких соединений обычно используют силаны, силоксаны, углеводороды, пластификаторы и длинноцепочечные спирты. Миниемульсии наиболее удобны для получения наночастиц полимеров путем полимеризации мономера (например, стирола, $C_6H_5CH=CH_2$) внутри микрокапли. Диаметр получаемых таким методом частиц можно варьировать в пределах от 5 до 50 нм.

Для синтеза неорганических наночастиц обычно применяют миниемульсии, представляющие собой расплавы солей или концентрированные солевые растворы, диспергированные в углеводородах или маслах. Повышенная по сравнению с органическими системами и водой склонность таких систем к коагуляции требует более тщательного выбора стабилизаторов. Было показано, что наиболее удобно в качестве стабилизаторов в подобных случаях использовать блок-сополимеры с полиэтиленоксидной функциональной группой. Выбор соли для диспергирования определяется низкой температурой конгруэнтного плавления (250 – 300 °С), что соответствует максимальной температуре нагревания гидрофобной фазы. Для снижения температуры плавления соли в некоторых случаях применяют добавки солей щелочных металлов.

Примерами систем, используемых для синтеза наночастиц в миниемульсиях, являются одноводный хлорид железа $FeCl_3 \cdot H_2O$ (плавится при 37 °С), хлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (теряет 6 молекул H_2O при 150 °С), некоторые металлы (Ga, $T_{пл} = 39$ °С) и сплавы (сплав Вуда, $Bi_{0,5}Pb_{0,25}Sn_{0,125}Cd_{0,125}$) и т.д. Снижение температуры ниже температуры плавления приводит к рекристаллизации наночастиц, которые впоследствии можно легко осадить на какую-либо поверхность. Смесь состава $ZrOCl_2 : H_2O = 1 : 3$, плавящаяся примерно при 70 °С, может быть диспергирована в углеводородах с образованием стабильной миниемульсии с содержанием неорганической фазы до 10 вес. %. Дальнейший

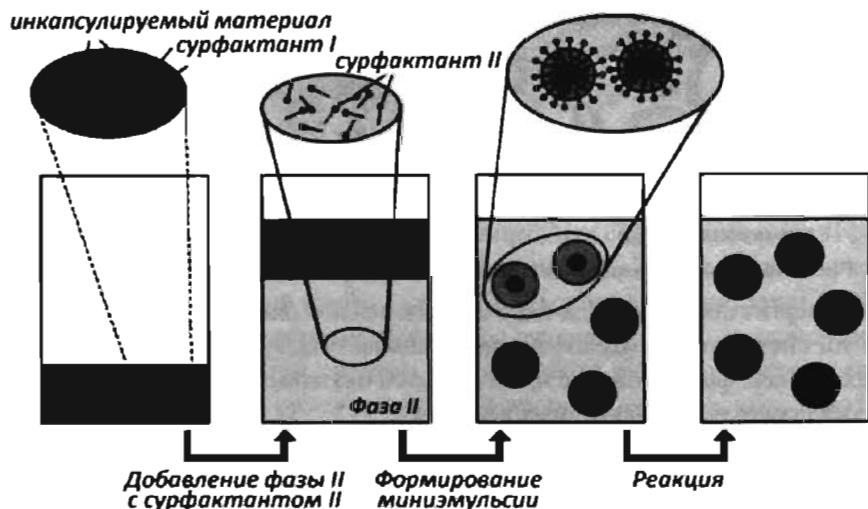


Рис. 4.17. Принцип формирования гибрида или инкапсулирования частиц при миниэмульсионной полимеризации

гидролиз $ZrOCl_2$ позволяет получить нанокристаллиты ZrO_2 диаметром от 5 до 30 нм, в зависимости от параметров синтеза.

Образование наночастиц оксида железа (III) в миниэмульсиях может быть легко осуществлено добавлением органического (растворимого в гидрофобной части миниэмульсии) основания, такого, как пиридин (C_5H_5N) или метоксиэтиламин ($CH_3OC_2H_4NH_2$). Было показано, что подобные реакции протекают без изменения размера и формы микрокапель. В данном случае в реакцию с солью железа вступает вода (гидролиз), в то время как органическое основание нейтрализует образующуюся кислоту. Такая реакция оказывается возможной благодаря большой площади межфазных границ в миниэмульсиях. Размер получаемых агрегатов наночастиц оксида железа составляет 150 – 400 нм.

При смешении стехиометрических количеств солей различных металлов возможно образование смешанных оксидов. Гидролиз смеси солей железа (II) и железа (III) приводит к формированию магнетита Fe_3O_4 . Можно добиться получения анизотропных вытянутых кристаллов магнетита за счет увеличения плотности оксидной фазы по сравнению с солью металла.

Метод миниэмульсий позволяет получать гибридные материалы диспергированием одной эмульсии в жидкости, содержащей ПАВ, с образованием другой эмульсии. Схематически этот процесс показан на рисунке 4.17. В зависимости от природы и агрегатного состояния диспергированных компонентов этим методом могут быть получены полимер-полимерные гибридные материалы или наноконтейнеры, содержащие жидкую или твердую органическую фазы, а также инкапсулированные в полимерную оболочку неорганические наночастицы (TiO_2 , $CaCO_3$, оксиды железа и т.д.).

Синтез в полимеризованных мицеллярных структурах. Блок-сополимеры

Стабилизация мицеллярных систем может быть достигнута также путем полимеризации или ковалентного связывания молекул, образующих стенки нанореактора. Для этого используют липиды с функциональными группами, способными к полимеризации. В результате отдельные молекулы липидов оказываются связаны ковалентными связями, что значительно стабилизирует оболочку микрокапсулы. Липидные везикулярные пузырьки очень похожи на цитоскелетон или мурениновые сети, формирующие в природе клеточные мембраны. Однако в отличие от природных мембран, образующихся в результате гидрофобных взаимодействий, они связаны ковалентными связями, что значительно затрудняет изменение конформации и мобильность липидов внутри мембраны.

В последнее время появилось большое число работ, посвященных образованию мицеллярных систем на основе блок-сополимеров и использованию таких систем в качестве нанореакторов. Аналогично липидам блок-сополимеры также могут агрегироваться в водном растворе, формируя везикулярные структуры. Ввиду большего размера и меньшей подвижности молекул «классические» везикулярные структуры на основе блок-сополимеров, связанных нековалентными взаимодействиями, оказываются даже более стабильными, чем липидные везикулы. Аналогично некоторым липидам химическая модификация блок-сополимеров органическими остатками, способными к полимеризации, позволяет связать молекулы с образованием жесткого каркаса. Везикулы, основанные на ковалентно-связанных блок-сополимерах, находят применение в качестве наноконтейнеров, темплатов для синтеза новых материалов или полых наноструктур.

Нередко образование везикул из блок-сополимеров наблюдается в смесях органических растворителей (например, образование везикул размером ~50 нм из поли(изопрен)-β-поли(2-цинамоилметакрилата) $([C_4H_2C(CH_3)=CHCH_2]_m - [CH_2C(CH_3)(C_6H_5CH=CHCOO)]_n)$ в смесях гексан-тетрагидрофуран). Однако для синтеза наночастиц полученные везикулы должны быть перенесены в водную среду, что является весьма сложным и дорогостоящим процессом. Тем не менее такие системы очень удобны для создания медленно высвобождающихся в воде веществ, например лекарственных препаратов или красителей. При этом скорость высвобождения можно регулировать, изменяя полярность среды.

Образование везикул возможно и непосредственно в водном растворе. Например, использование триблок-сополимера поли(2-метилоксазолина)-β-поли(диметилсилоксана)-β-поли(2-метилоксазолина) $([C_4H_7NO]_f - [Si(CH_3)_2O]_m - [C_4H_7NO]_n)$ позволяет сформировать стабильные везикулы, размер которых можно контролируемо изменять от 50 до 100 нм в водной фазе. При модификации такого сополимера метакрилатными группами его поведение в воде не изменяется, однако полимеризация под воздействием ультрафиолетового излучения позволяет связать молекулы с образованием единого каркаса.

Была рассмотрена возможность встраивания в везикулы активных каталитических центров или ферментов. Большим преимуществом подобных систем является возможность непосредственного контроля роста наночастиц внутри нанокapsул посредством «включения/выключения» нанореактора. Так, увеличение потенциала на везикулярной мембране добавлением большого количества полиэлектролита останавливает перенос вещества внутрь везикулы. Уменьшение потенциала ниже некоторого критического значения позволяет вновь «запустить» нанореактор. Полипептидные диблок-сополимерные везикулы (например, основанные на поли(бутадиен)- β -поли(L-глутамате), $[\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2]_m\text{-}[\text{C}_5\text{NH}_7\text{O}_3]_n$) чувствительны к pH среды и ионной силе раствора. Изменяя эти параметры, можно легко изменить размеры везикул – при pH, близком к 7, осуществляется переход между спиральной компактной и более свободной протяженной конформациями пептида. Подобная концепция делает везикулярные агрегаты на основе пептидных сополимеров очень удобными темплатами для синтеза наноструктур. Единственным недостатком подобной методики является ее высокая стоимость и низкая экономическая эффективность (на синтез нескольких граммов наночастиц тратится несколько литров органических растворителей и достаточно большое количество ПАВ).

Синтез наноструктур в пленках Ленгмюра–Блоджетт и в адсорбционных слоях

Рассматривая методы синтеза наночастиц в коллоидных нанореакторах, нельзя не упомянуть метод Ленгмюра–Блоджетт, который позволяет получать моно- и многослойные пленочные структуры контролируемого состава (разд. 2.5.3.4).

В настоящее время этим методом синтезированы самые разнообразные материалы, такие, как пространственно-упорядоченные пленки белков, нанопроволоки и наночастицы различных металлов, полупроводников, сложных оксидов и многие другие. Классическая методика, как правило, позволяет получать неэпитаксиальные пленки, однако удалось добиться и ориентированного роста нанокристаллов, например, для нанопроволок BaSnO_4 и наночастиц серебра.

Процесс формирования пленки происходит на границе раздела «газ-жидкость». Ленгмюровская ванна заполняется водой, на поверхность помещается капля поверхностно-активного вещества в органическом растворителе, который быстро испаряется. На границе раздела фаз образуется адсорбционный слой.

В пространственно-ограниченной адсорбционным слоем зоне нанокристаллы могут быть получены как химически (например, реакцией соли металла с газовой фазой), так и электрохимически (например, восстановлением соли металла на проводящей подложке, покрытой пленкой ПАВ). Первый способ хорошо подходит для получения наночастиц полупроводников CdS , ZnS , PbS , CdSe , PbSe , а также наночастиц серебра и золота. Электрохимический метод синтеза требует использования заряженных молекул (образования заряженного

монослоя ПАВ). Преимуществом этой методики является простота контроля роста неорганической нанофазы при изменении состава слоя ПАВ и количества реагентов как в жидкой, так и в газовой фазе.

В зависимости от природы металла, для получения пленок можно использовать различные восстановители, такие, как водород (в газовой фазе), NaBH_4 , аскорбиновая кислота и т.д. Ионы металлов могут быть введены как в монослой (например, в виде $\text{Au}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\text{Cl}$), так и в жидкую фазу в виде водорастворимых солей. Для синтеза смешанных нанокластеров, например наночастиц Au-Pd, возможно использование смешанных двойных солей.

Соотношение прекурсор/ПАВ в реакционном слое может влиять на морфологию формируемых наноструктур благодаря специфическим взаимодействиям ПАВ с неорганической фазой, а также за счет изменения эффективной концентрации прекурсора и, как следствие, скорости взаимной диффузии реагентов.

Для получения нанопленок, содержащих переходные металлы, с успехом используют разложение карбониллов (например, карбониллов железа и кобальта) под воздействием ультрафиолетового излучения. Ввиду гидрофобности карбониллы легко переходят в адсорбционный слой. Соотношение карбонилла и ПАВ в таких системах может быть весьма большим, например, для железосодержащих систем используют $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{ПАВ}=10:1$.

Введение ионов металла в монослой также легко осуществить изменением pH жидкой фазы, содержащей соль металла. Образующиеся в результате диссоциации в жидкой фазе ионы металла могут присоединиться к карбоксильным группам молекул ПАВ, химически модифицируя монослой последнего. Подобным же образом можно модифицировать монослой белковыми молекулами, нуклеиновыми кислотами и т.д. Так, путем взаимодействия монослоя ПАВ с раствором ДНК была получена пленка с включением расплетенной или спиральной ДНК между липидными слоями.

Создавая в газовой фазе необходимое давление паров какого-либо реагента (например, H_2S), можно проводить реакции на границе раздела фаз. При этом молекулы газа могут частично растворяться в воде, вступая в реакцию с ионами металла. Подбор условий эксперимента (в частности, структуры ПАВ) дает возможность осуществить «эпитаксиальный» рост нанофазы. Для этого необходимо добиться образования монослоя ПАВ, в котором расстояние между активными центрами будет соответствовать параметру решетки синтезируемого вещества. Другим обязательным требованием является низкая скорость диффузии ионов осадителя в реакционную зону, что позволяет избежать спонтанного образования кластеров и обеспечить упорядоченный рост.

Для переноса полученных пленок на твердую поверхность применяются методы вертикального или горизонтального «лифта» (см. рис. 2.41). Последовательным переносом монослоев можно получать многослойные пленки, включающие различные мономолекулярные слои, наночастицы или кластеры (рис. 4.18), причем в зависимости от способа переноса и типа подложки (гидро-

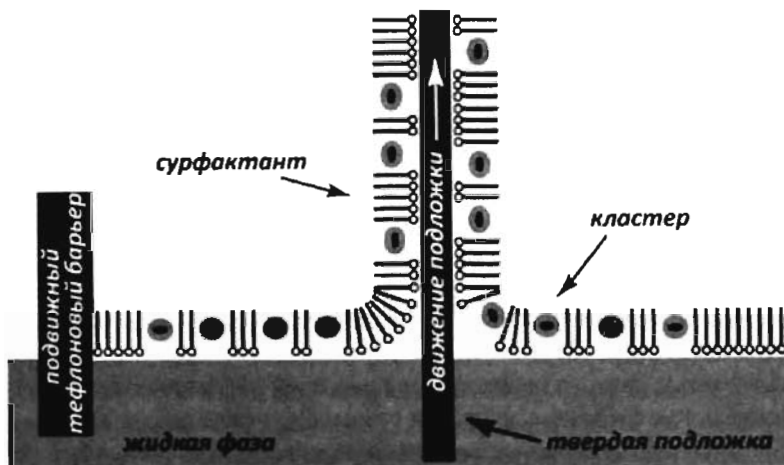


Рис. 4.18. Схематическое изображение процесса формирования 2D организованной молекулярной наноструктуры, состоящей из нанокластеров, стабилизированных лигандами, путем формирования смешанного монослоя Ленгмюра на границе раздела «газ-жидкость» с последующим нанесением монослоя методом Ленгмюра–Блоджетт

фильная или гидрофобная) можно формировать структуры с различной укладкой молекул в смежных слоях. В случае электрохимического синтеза перенос пленки на твердую подложку осуществляется на первых этапах синтеза.

К недостаткам получаемых пленок можно отнести их малую механическую и термическую стабильность. Устойчивость пленок Ленгмюра–Блоджетт можно повысить, стабилизируя наночастицы органическими лигандами, координирующими поверхностные атомы наночастиц. Это предотвращает агрегацию кластеров и позволяет более точно регулировать межкластерные расстояния. Так, при получении пленок золота их стабильность увеличивают связыванием нанокластеров с серосодержащими лигандами (алкантиолами). Использование ароматических тиолов повышает термическую устойчивость пленок.

Таким образом, метод Ленгмюра–Блоджетт дает возможность получать как монослойные, так и многослойные упорядоченные пленки наночастиц. К сожалению, этот метод сложен для реализации в промышленных условиях и требует создания особо чистых помещений, т.к. наличие в атмосфере посторонних газов и пыли приводит к образованию дефектов структуры и загрязнению пленки наночастицами, формирующимися в результате взаимодействия с CO_2 воздуха.

В настоящее время метод Ленгмюра–Блоджетт используют в технологии для разработки позиционно-чувствительных сенсоров на основе пространственно упорядоченных массивов наночастиц. Такие массивы получают с использованием подходов самоорганизации, реализация которых полностью определяется монодисперсностью наноструктур. Поэтому среди задач современной нанотехнологии на первый план выходит разработка методов повышения однородности синтезируемых наноструктур, то есть методов разделения частиц по размеру.

4.2. Методы разделения наночастиц по размеру

Одним из наиболее распространенных методов разделения частиц по размерам является метод седиментации. Он основан на различной скорости оседания частиц разного размера в поле силы тяжести. Согласно формуле Стокса скорость оседания частиц v пропорциональна квадрату их радиуса:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v, \quad (4.1)$$

где g – ускорение свободного падения, r – радиус частицы, η – вязкость раствора, ρ – плотность частицы, ρ_0 – плотность растворителя). Следовательно, определение скорости седиментации может быть положено в основу определения распределения частиц по размеру.

Для проведения анализа в хорошо диспергированной системе регистрируют изменение массы осадка в зависимости от времени. Для монодисперсной системы зависимость массы осадка P от времени определяется уравнением

$$\frac{dP}{dt} = c \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right) v S g, \quad (4.2)$$

в котором c – концентрации частиц дисперсной фазы, S – площадь подложки. Ясно, что скорость накопления осадка постоянна до момента времени t_r , когда все частицы, диспергированные в растворе с высотой столба жидкости H , оседут:

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\eta H}{2r^2(\rho - \rho_0)g}. \quad (4.3)$$

Таким образом, размер частиц монодисперсной системы можно определить по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9\eta H}{2(\rho - \rho_0)g t_r}}. \quad (4.4)$$

В реальной полидисперсной системе значения r лежат в интервале от r_{\min} до r_{\max} , а фракционный состав может быть охарактеризован соответствующей функцией распределения массы частиц по размерам $f(r)$. Тогда

$$f(r) = \frac{1}{m_{\max}} \cdot \frac{dm(r)}{dr} \quad (4.5)$$

и представляет собой долю массы частиц, имеющих радиусы в интервале от r до $r + dr$.

При седиментации полидисперсной системы частицы разных радиусов оседают независимо друг от друга и движутся с определенной для каждого радиуса скоростью $v(r)$, то есть скоростью накопления осадка постоянно изменяется (рис. 4.19).

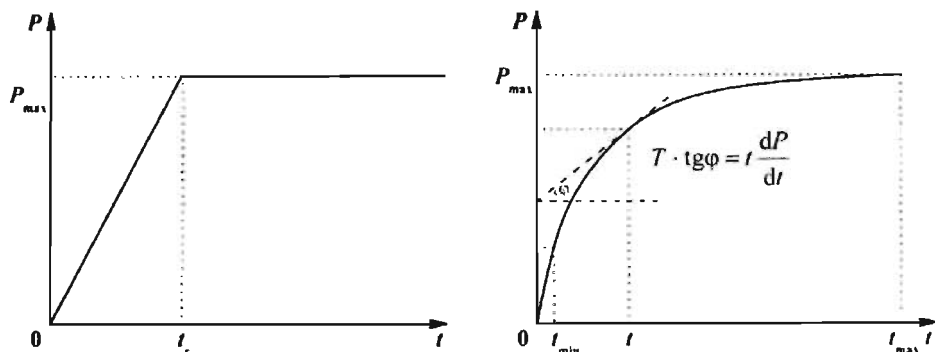


Рис. 4.19. Кривая накопления массы для монодисперсных (а) и полидисперсных (б) систем

Однако метод седиментации применим лишь для систем, содержащих частицы, радиусы которых соответствует интервалу 0,1–100 мкм. На оседание частиц меньшего размера значительно влияют диффузионные явления.

Для разделения частиц по размеру можно также использовать метод электрофореза. Он аналогичен методу седиментации, однако из-за более высоких полей, в которых проводится осаждение наночастиц (в роли потенциальной силы выступают электростатические силы), можно определить размер более мелких наночастиц и обеспечить более высокую селективность. Надо отметить, что метод электрофореза имеет ряд ограничений как по размеру частиц, так и по характеру их строения. Ограничения по характеру строения связаны с необходимостью заряжения наночастиц, поскольку в электрическом поле будут двигаться только заряженные или легко поляризуемые частицы. Ограничения же по размеру частиц связаны с тем, что при очень малых размерах (~10 нм) движение заряженных частиц даже в сильных полях во многом будет определяться диффузионными процессами.

Третьим методом, используемым для разделения полидисперсных систем с диаметром наночастиц 1–100 нм, является метод размерно-селективного осаждения. Он позволяет отделять частицы с разницей в диаметрах до 1,5 Å и таким образом получать однородные, практически монодисперсные коллоидные растворы. Идея метода заключается в постепенном уменьшении сродства молекул поверхностного слоя частицы к растворителю. Например, если в качестве стабилизирующего вещества использовать триоктилфосфин $((C_8H_{17})_3P)$, то уменьшение сродства молекул поверхностного слоя к растворителю означает увеличение полярности раствора. Если полярность раствора невелика, то флокулировать (Flocclulate (англ.) – хлопья, хлопьеобразование, выпадать хлопьями), то есть выпадать в осадок, в первую очередь будут самые большие частицы. Это объясняется двумя факторами: во-первых, вандерваальсовы взаимодействия увеличиваются с ростом размера частиц, во-вторых, растворимость наночастиц определяется взаимодействием поверхностных атомов или молекул

с растворителем. Следовательно, чем больше поверхность частицы, тем более она лиофобна по отношению к данному растворителю.

На практике размерно-селективное осаждение реализуют следующим образом: к оптически чистому раствору наночастиц в неполярном растворителе при непрерывном перемешивании добавляют осадитель (более полярный растворитель) до появления опалесценции, что соответствует образованию флокулята. В качестве пары «растворитель/осадитель» чаще всего используют 1-бутанол/метанол, пиридин/гексан, хлороформ/метанол, толуол/метанол. Затем полученный осадок отделяют на центрифуге и заново редиспергируют в неполярном растворителе. Как правило, для получения монодисперсных систем необходимо проделать этот цикл несколько раз.

Другим вариантом метода размерно-селективного осаждения наноструктур является подход, основанный на постепенном повышении полярности растворителя. При определенной температуре наночастицы растворяются в смеси растворителя и небольшого количества осадителя, а затем различие температур кипения растворителя и осадителя используют для медленного испарения одного из компонентов.

Перспективным подходом к разделению коллоидных растворов наночастиц является использование молекулярных сит. Так, поры мезопористого диоксида кремния (MCM) имеют крайне низкую дисперсию по размеру, а их диаметр можно легко варьировать в ходе синтеза в интервале от 2 до 50 нм, что делает эти системы крайне привлекательными для реализации размерно-селективной адсорбции наночастиц. Принцип разделения частиц основан на адсорбции наночастиц определенного размера (равного размеру пор матрицы) из коллоидного раствора, тогда как частицы больших размеров остаются в маточном растворе (рис. 4.20).

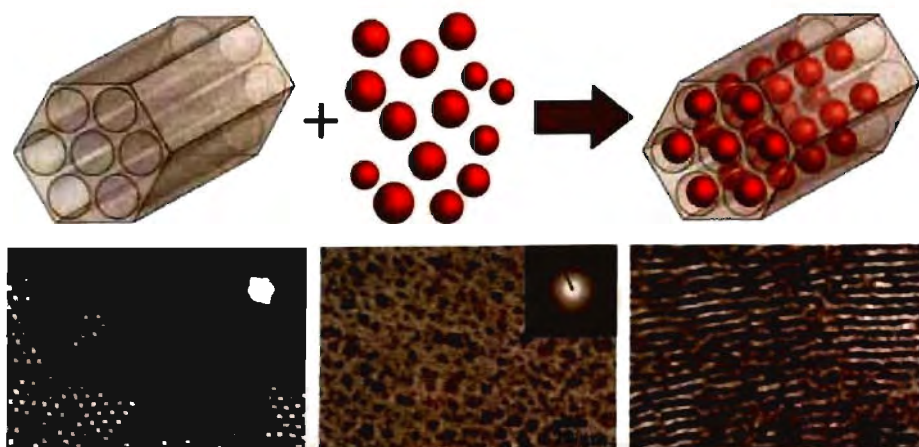


Рис. 4.20. Размерно-селективная адсорбция наночастиц мезопористыми молекулярными ситами

4.3. Процессы самосборки в наносистемах

Размер современных микроэлектронных устройств вплотную приближается к пределу использования процессов литографии, что влечет за собой развитие областей нанотехнологии, связанных с объединением отдельных нанокристаллов в функциональные сети. Действительно, коллоидные системы, функционализированные самособирающимися монослоями, по сути можно рассматривать как наноразмерные структурные элементы или взаимозаменяемые блоки для создания различных наномеханизмов и наноустройств. К сожалению, в настоящее время возможность манипуляции одиночными наночастицами весьма ограничена, а следовательно, ограничен и круг синтезируемых объектов. Альтернативным подходом к организации сложных систем из отдельных элементарных блоков может служить самоорганизация или самосборка. Контроль процессов самоорганизации является сложной задачей, зачастую требующей понимания не только межчастичных взаимодействий, но и многих других физико-химических аспектов, таких, как, например, конфигурация электронной плотности на поверхности кристаллита, упругость и деформируемость частицы, кинетические факторы и т.д. С другой стороны, управление процессами самосборки обеспечивает мощный инструмент для создания структурированных систем на молекулярном уровне.

Так, формирование сложной системы из нескольких наночастиц оказывается возможным при использовании связывающих молекул, формирующих своеобразные «мостики» между наночастицами. Этот метод позволяет связать две, три или более наночастиц в единый блок, который впоследствии можно использовать для построения более сложных систем (рис. 4.21). В качестве связующего агента может выступать также молекула полимера, имеющая остатки функциональных групп. В этом случае полимер служит своеобразным «цементом», объединяющим нанокристаллы-«кирпичи» в единую конструкцию. Этот же подход можно использовать для сборки сложных наноструктур из отдельных наночастиц различного диаметра и химического состава с использованием блок-сополимеров, содержащих различные функциональные группы.

Другим подходом к контролируемому объединению наночастиц в упорядоченные структурные блоки является пространственное ограничение системы (т.е. зоны формирования блока, рис. 4.22). Обычно в качестве ограничивающего «шаблона» используют пористые материалы с заданным диаметром микро- и мезопор или искусственно сформированные (например, с использованием литографии) пленки с определенным рельефом поверхности. Необходимым требованием к самоупорядочению наночастиц в нанополостях является их монодисперсность.

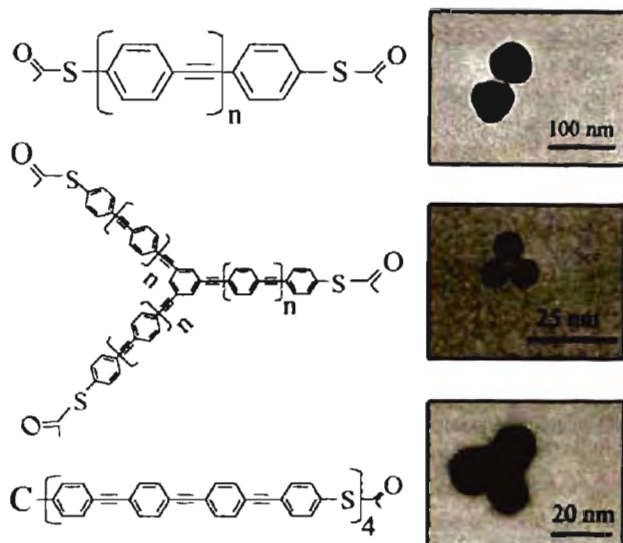


Рис. 4.21. Схема метода пространственного упорядочения наночастиц с использованием связующих агентов, содержащих несколько функциональных групп

Примером реализации такого подхода может служить организация коллоидных микросфер полистирола в пленках фоторезиста с предварительно сформированными цилиндрическими полостями диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$. Для осаждения коллоидных частиц на подложку суспензию пропускали в узком канале над пленкой, как показано на рис. 4.23. При этом в области мениска над полостью в слое фоторезиста происходило формирование микрокапли, содержащей некоторое количество микросфер, и частицы из мениска переходили в полости на поверхности пленки.

Подбор концентрации коллоидных частиц и скорости движения раствора позволил добиться полного заполнения отверстий микрочастицами. При этом соотношение диаметра микросфер (d) с диаметром (D) полости определяло количество и тип организации частиц в поре, а направление потока позволяло контролировать ориентацию блоков микроструктур. Действительно, расчет строения

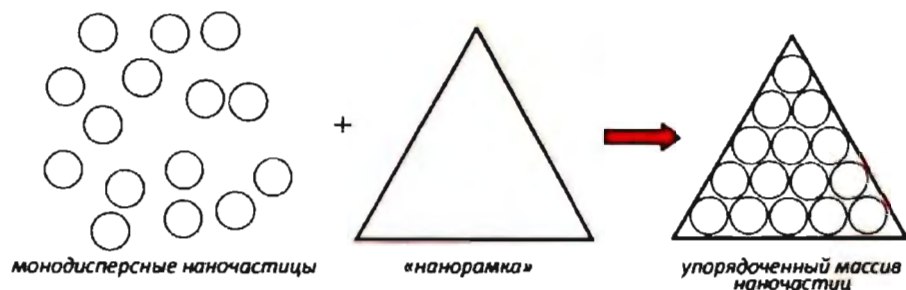


Рис. 4.22. Схема пространственной организации наночастиц

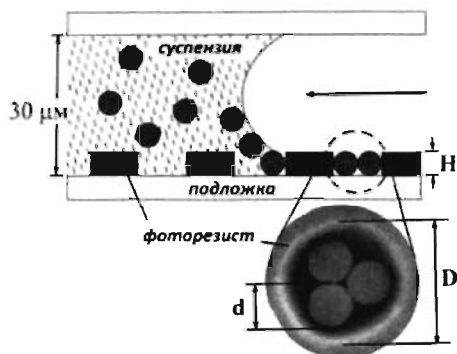


Рис. 4.23. Принципиальная схема реализации метода пространственной организации частиц с использованием пространственного ограничения системы











пенки), то становится возможным образование двухслойных структур. Возможные типы организации частиц в полостях пленки представлены в таблице 4.1 и на рис. 4.24. Следует отметить некоторое отклонение экспериментальных результатов по заполнению полостей пленки от теоретических расчетов. В первую очередь это связано со значительными деформациями частиц в пространственно ограниченной зоне полости, которая в свою очередь объясняется уменьшением удельной поверхностной энергии системы за счет увеличения поверхности соприкосновения микросфер и стенок полости. Следует отметить, что управление процессами пространственной организации нанообъектов с использованием пространственно-ограниченных систем возможно только при малых соотношениях D/d .

Увеличение соотношения D/d , равно как и отсутствие внешнего пространственного ограничения приводят к формированию агрегатов, представляющих собой плотнейшую шаровую упаковку наночастиц. Подобно атомарным и молекулярным ансамблям нанокристаллы спонтанно собираются в агрегаты. При этом увеличение однородности частиц по форме и по размеру приводит к увеличению степени упорядочения наночастиц в пределах агрегированной системы. Причиной “слипания” наночастиц являются “слабые” диполь-дипольные и капиллярные взаимодействия, которые стремятся уменьшить поверхностную энергию ансамбля. Поверхностное натяжение играет немалую роль в формировании агрегатов, поскольку поверхностные атомы в наноструктурах составляют значительную часть элементов системы. Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы поверхностно-активного вещества и даже от дисперсионной среды.

Однородные по размеру наночастицы удается “собрать” в пространственно-упорядоченные структуры, представляющие собой одномерные “нити”, двумерные

формируемых структур из простейших геометрических соображений показывает, что при малых соотношениях диаметра микрочастиц с размером отверстия $1,00 \leq D/d \leq 2,00$ в поре будет находиться только одна частица; при $2,00 \leq D/d \leq 2,15$ – две; при $2,15 \leq D/d \leq 2,41$ – три, и т.д. При этом структура агрегата и тип упаковки частиц в полости подложки полностью определяется соотношением D/d . Если высота отверстия (H) значительно превышает диаметр частицы (точнее если центр массы второй частицы оказывается ниже уровня поверхности

Таблица 4.1. Типы организации сферических частиц в цилиндрических полостях в зависимости от соотношения диаметра сфер (d) с диаметром (D) и глубиной (H) полости.

D/d	Однослойные структуры ($0,5d \leq H \leq 1,37d$)	Двуслойные структуры ($1,37d \leq H \leq 2,23d$)
1,00 – 2,00	одиночная частица 	димер 
2,00 – 2,15	димер 	тетраэдр 
2,15 – 2,41	треугольник 	октаэдр 
2,41 – 2,70	квадрат 	четырёх-угольная антипризма 
2,70 – 3,00	пяти-угольник 	
3,00 – 3,30	центрированный шести-угольник 	

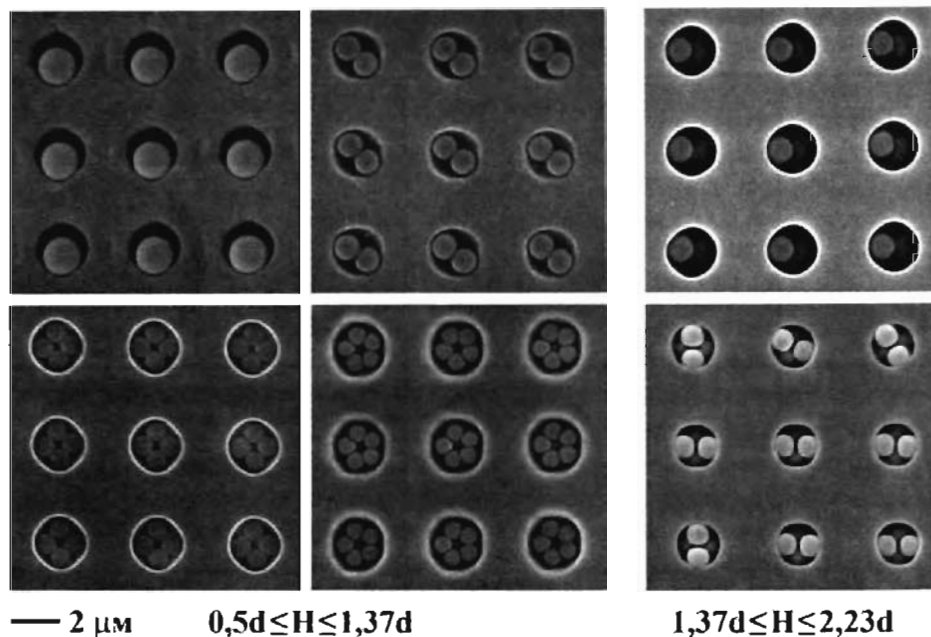


Рис. 4.24. Микрофотографии пространственно организованных систем микрочастиц в полостях пленок фоторезиста с различными соотношениями диаметра микросфер (d) с диаметром (D) и к глубиной (H) полости

плотно упакованные слои, трехмерные массивы или “малые” сверхкластеры. Необходимо отметить, что формирование низкоразмерных наноструктур всегда требует использования низкоразмерных шаблонов или сильных градиентных полей, определяющих геометрию системы. Так, для формирования цепочечных наноструктур используют темплаты пористого оксида алюминия или мезопористого диоксида кремния с упорядоченной системой одномерных каналов и контролируемым диаметром мезопор, углеродные нанотрубки и нанотрубки на основе диоксида титана и MoS_2 , жидкие кристаллы, полимерные молекулы, функционализированные акцепторными (реже – донорными) группами, цепи ДНК и РНК, вирусы и т.д. (см. рис. 4.52, разд. 4.5). Примером формирования цепочечных наноструктур с использованием градиентных полей является синтез нитевидных массивов наночастиц серебра в пленках Ленгмюра–Блоджетт под действием механических напряжений (например, одноосного сжатия, рис. 4.25).

В качестве шаблона, задающего геометрию планарных массивов наноструктур, используют различные гладкие подложки. При этом самым распространенным способом формирования упорядоченных массивов является обычное упаривание коллоидного раствора, содержащего наночастицы какого-либо вещества. Точность формирования монослоя при этом задается точностью определения концентрации наночастиц в растворе и шероховато-

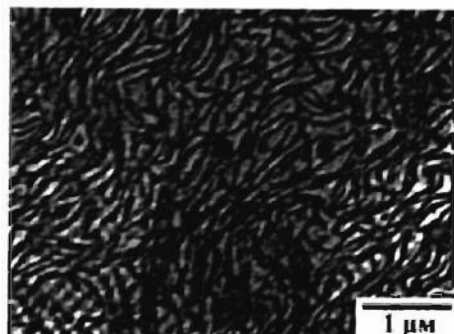


Рис. 4.25. Цепи наночастиц серебра, полученные сжатием пленок Ленгмюра-Блоджетт

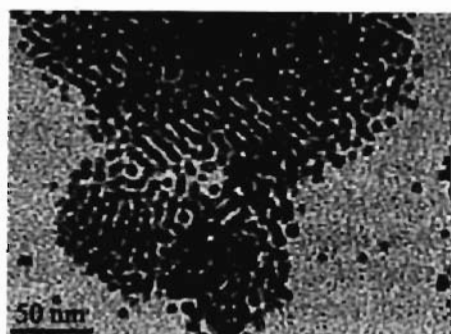


Рис. 4.26. Массивы наночастиц золота, функционализированных алкилтиолами

стью подложки. В качестве поверхностно-активных веществ, формирующих лигандную оболочку наночастиц, обычно используют алкилтиолы и фосфины с различной длиной углеводородной цепи, а также молекулы жирных кислот, полипептидов, олиго- и полисахаридов и т.д. Впервые упорядоченные наноструктурированные массивы были получены из наночастиц золота, функционализированных алкилтиолами упариванием продуктов восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ в присутствии $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ (Д. Шифрин, университет Ливерпуля, 1995 г., рис. 4.26). Первый синтез массивов полупроводниковых наноструктур был реализован двумя месяцами позднее К. Мюрреем и М. Бавенди (МПТ, США, рис. 4.27) упариванием коллоидного раствора монодисперсных частиц селенида кадмия диаметром ~ 5 нм, полученных в обращенных мицеллах олеиновой кислоты и триоктилфосфина (см. разд. 4.1.1.2). Последующая оптимизация метода синтеза

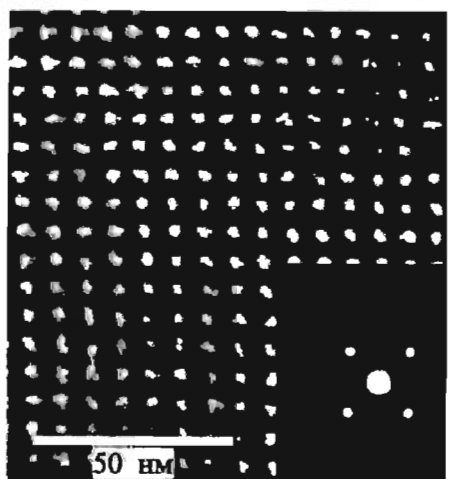
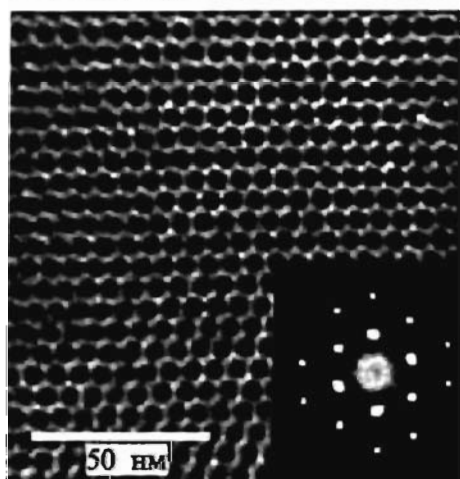


Рис. 4.27. Массивы наночастиц CdSe, функционализированных молекулами олеиновой кислоты и триоктилфосфина

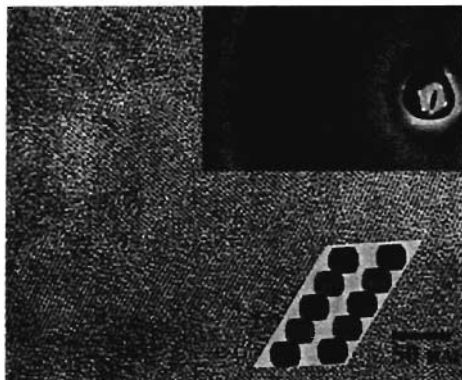


Рис. 4.28. Пример ориентационно-упорядоченных массивов наночастиц золота, функционализированных алкилтиолами

и соответствующее увеличение моносферности наноструктур золота позволило добиться формирования ориентационно-упорядоченных массивов наночастиц (Р. Веттен, GIT, США, 1996 г., рис. 4.28).

На сегодняшний день синтезированы двумерные организованные массивы нанокристаллов Pt, Pd, Ag, Au, Fe, Co, FePt, Fe₃O₄, Co₃O₄, CoO, CdS, CdSe, CdTe, PbSe, сплавов Fe-Pt, Au-Ag, наноструктур “ядро в оболочке” CdS/CdSe, CdSe/CdTe, Pt/Fe, Pd/Ni и т.д. При этом упорядоченность таких “кристаллов” во многом определяется однородностью наночастиц

по размеру. Поэтому для получения высокоупорядоченных массивов наночастиц используют методы предварительного разделения наночастиц по размеру (разд. 4.2). Очевидно, что в этом случае наибольшей упорядоченностью должны обладать массивы гигантских кластеров Pd₅₆₁, Pd₁₄₁₅ и т.п. с фиксированным числом атомов в наночастице (рис. 4.29). В частности, именно такой подход был использован для получения массивов самых “мелких” наночастиц – кластеров Au₅₅, с предварительно сформированной лигандной оболочкой алкилтиолов. С другой стороны, ограничения на максимальный размер элементов самоорганизованных систем фактически отсутствуют: были получены массивы наночастиц золота размером 15 – 90 нм, коллоидных микросфер диоксида кремния и полистерена в диапазоне от 100 нм до 1 мкм (т.н. фотонных кристаллов), микрогранул оксидной керамики (5 – 100 мкм). Простейшим примером образования таких структур в макромасштабе может служить плотнейшая упаковка однородных

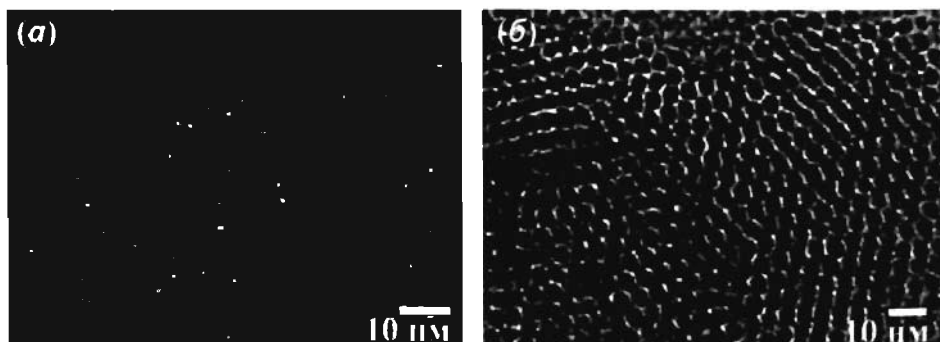


Рис. 4.29. Массивы гигантских кластеров Pd₅₆₁, функционализированных додекантиолом (а), и кластеров Pd₁₄₁₅, функционализированных октантиолом (б)

сферических объектов (шариков) в любом пространственно-ограниченном объеме (например, стакане).

В то же время формирование упорядоченных массивов анизотропных частиц оказалось достаточно трудным делом. Была показана возможность упорядочения наностержней Ag, Au, CdSe, FeOОН, BaCrO₄. Однако на сегодняшний день удалось добиться лишь ~90% заполнения плоскости подложки наностержнями при максимальном параметре разупорядочения ~0,83 (рис. 4.30). Необходимо отметить, что организация наностержней значительно отличается от организации массивов сферических наночастиц, в которых основным мотивом структуры является плотнейшая гексагональная упаковка. Так, увеличение концентрации однородных наностержней в двумерной системе приводит к образованию агрегатов, содержащих несколько частиц, ориентированных параллельно друг другу и собранных в форме пилотов ввиду капиллярных взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса (рис. 4.30а). При этом, из-за стохастической ориентации агрегатов, система обладает изотропными свойствами. Дальнейшее увеличение концентрации наностержней ведет к увеличению числа агрегатов вплоть до содержания, при котором их свободное вращение оказывается невозможным, а система в целом становится анизотропной (рис. 4.30б), что, согласно Л. Онсагеру, обусловлено ее стремлением к увеличению собственной энтропии путем уменьшения избыточного объема, приходящегося на единичную частицу массива. Моделирование двумерных коллоидных растворов анизотропных нано-

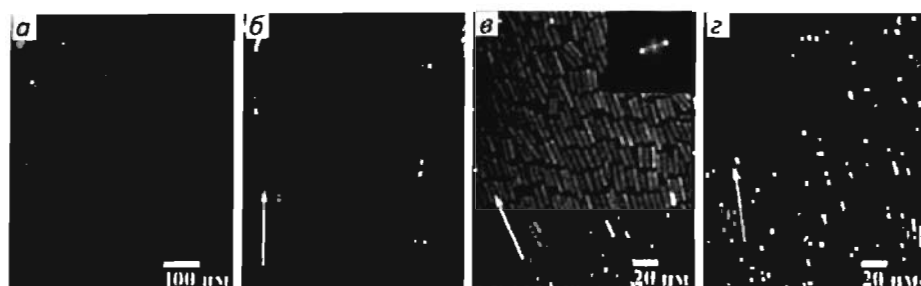


Рис. 4.30. Пространственно-упорядоченные массивы наностержней BaCrO₄

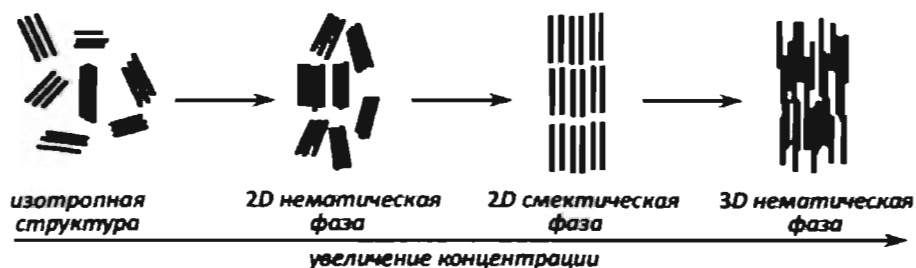


Рис. 4.31. Схема фазовых состояний организованных массивов анизотропных наночастиц

частиц методом Монте-Карло показало наличие фазового перехода раствора из изотропной жидкости последовательно в двумерный нематический и двумерный смектический жидкий кристалл с увеличением концентрации частиц с параметром анизотропии, превышающим 7. а фазовый переход «изотропная жидкость – двумерный смектический жидкий кристалл» наблюдается для нанокристаллов с меньшим форм-фактором (рис. 4.30в, г). Дополнительный учет направленных взаимодействий между стержнями (таких, как капиллярные силы и силы Ван-дер-Ваальса), очевидно, приведет к снижению этой пороговой границы. Кроме того, реальное поведение системы несколько отклоняется от модели из-за возможности перехода в третье измерение: таким образом, структуры, формируемые осаждением анизотропных наночастиц, в зависимости от концентрации могут представлять собой изотропную систему агрегатов, двумерный нематический, двумерный смектический или трехмерный нематический жидкий кристалл (рис. 4.31).

В макромасштабе образование плотноупакованных массивов анизотропных частиц наблюдалось в случае самосборки плоских частиц поли-(диметилсилоксана) (PDMS, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$, $\rho = 1,05$) гексагональной формы на границе раздела фаз «вода ($\rho = 1,00$) – перфлюородекалин ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$, $\rho = 1,91$)» (рис. 4.32). Степень гидрофильности поверхности частиц варьировали с помощью контролируемого окисления PDMS кислородной плазмой. При этом в зависимости от гидрофильности/гидрофобности граней частиц наблюдалось образование негативного или позитивного мениска (см врезку на рис. 4.32). Очевидно, что две частицы притягиваются друг к другу гранями с одинаковой гидрофильностью, тогда как грани с различной полярностью отталкиваются. Этот подход позволяет управлять процессами самосборки и контролируемо собирать различные организованные структуры. Так, гидрофилизация противоположных граней [1,4] приводит к формированию линейных структур, выстроенных из гексагональных фрагментов, тогда как гидрофилизация граней

[1,2] позволяет создать тригональную упаковку частиц (рис. 4.33).

Интересным примером самосборки сложных наноструктур является формирование пространственно-упорядоченных массивов из наночастиц золота различного диаметра. Коллоидный раствор с бимодальным распределением наночастиц осаждали на подложку медленным упариванием растворителя (рис. 4.34). Оказалось, что образование упорядоченных массивов наночастиц с

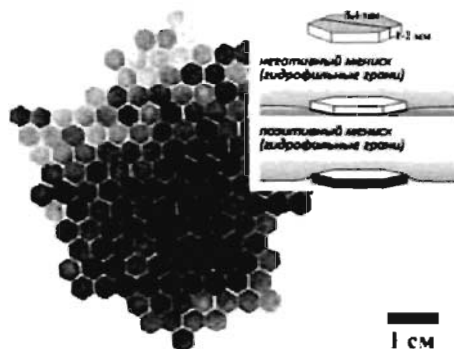


Рис. 4.32. Самоорганизованные массивы гексагональных частиц PDMS

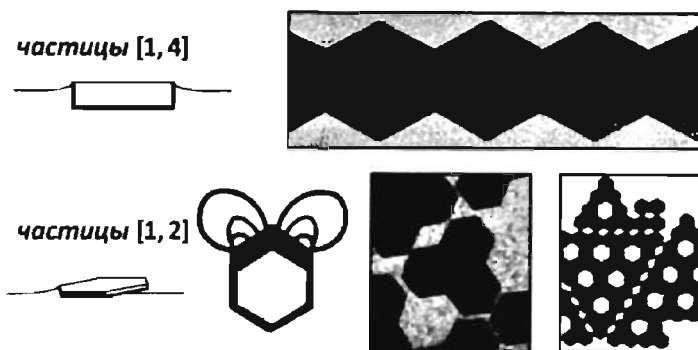


Рис. 4.33. Схема фазовых состояний организованных массивов анизотропных наночастиц бимодальным распределением подчиняется правилам соотношений радиусов частиц, сформулированным ранее для металлических сплавов.

Аналогичный подход был использован для организации сложных систем на основе Fe_3O_4 , Fe-Pt, CdSe и т.д. Кроме того, точный подбор соотношения радиусов и количества наночастиц позволил сформировать трехмерные сверхрешетки наночастиц. Помимо энтропийного фактора основой для создания пространственно-упорядоченных структур с бимодальным распределением является возможность электростатического взаимодействия частиц вследствие их спонтанной поляризации или процессов переноса заряда между отдельными элементами.

Примером образования таких массивов является недавно реализованный К. Мюрреем (МГТ, США) синтез сверхрешеток AB_2 и AB_{13} наночастиц PbSe диаметром 6 нм и наночастиц $\gamma-Fe_2O_3$ диаметром 11 нм (рис. 4.35). Систематическое варьирование размеров нанокристаллов, концентрации, типа растворителя, температуры и, соответственно, скорости осаждения позволил подобрать оптимальные условия для образования трехмерных ансамблей нанокристаллов, изоструктурных двенадцати из тринадцати известных типов интерметаллических соединений, таких, как $NaZn_{13}$, AlB_2 , $CaCu_5$ и т.д. (рис. 4.36).

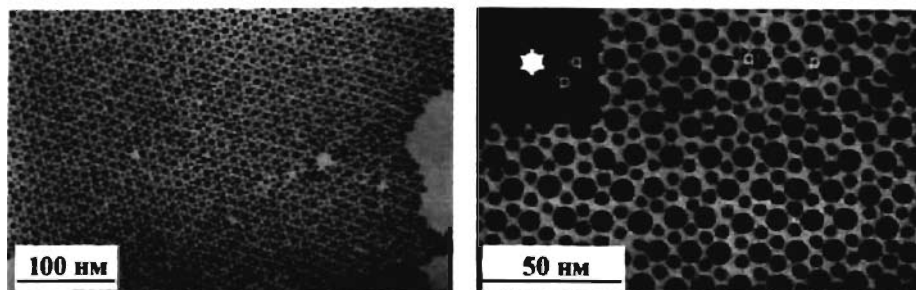


Рис. 4.34. Упорядоченные массивы наночастиц золота с бимодальным распределением

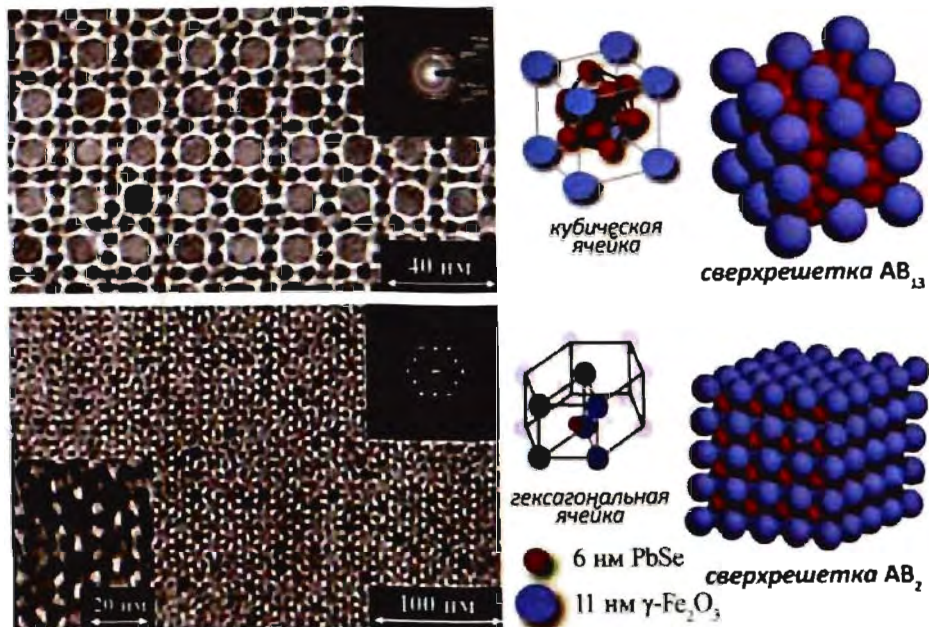


Рис. 4.35. Сверхрешетки AB_{13} и AB_2 наночастиц $PbSe/\gamma-Fe_2O_3$ различного диаметра

Расстояние между наночастицами в ансамбле может варьироваться заменой стабилизатора. Возможность управления процессом организации наночастиц в пространственно-упорядоченные сверхрешетки во многом определяется стабильностью золь наночастиц в процессе испарения растворителя. При слабом взаимодействии между нанокристаллами нет значимой движущей силы, которая могла бы приводить к упорядоченной упаковке. Однако по мере увеличения концентрации вязкость золь растет до тех пор, пока не произойдет «замораживания» структуры. Очень быстрая дестабилизация ведет к образованию рыхлых фрактальных агрегатов, поскольку частицы не успевают перейти в плотноупакованную структуру. При введении осадителя в систему золь наночастиц становится нестабильным, что приводит к агрегации и осаждению их из раствора. Структура агрегатов зависит от скорости дестабилизации и эффективности адгезии лигандной оболочки наночастиц. Обычно в этом случае образуются достаточно плотноупакованные, но аморфные агрегаты. Образование нанокристаллических «стекол» обратимо на всех стадиях. Такие твердые тела имеют жидкоподобную функцию радиального распределения, напоминающую случайную упаковку мягких сфер.

Подбор состава растворяющей среды для обеспечения медленной дестабилизации золь нанокристаллов по мере испарения растворителя позволяет получать трехмерные сверхрешетки нанокристаллов с дальним порядком (до 100 мкм). Например, полупроводниковые нанокристаллы с длинноцепочечными органическими стабилизаторами могут быть использованы для получения

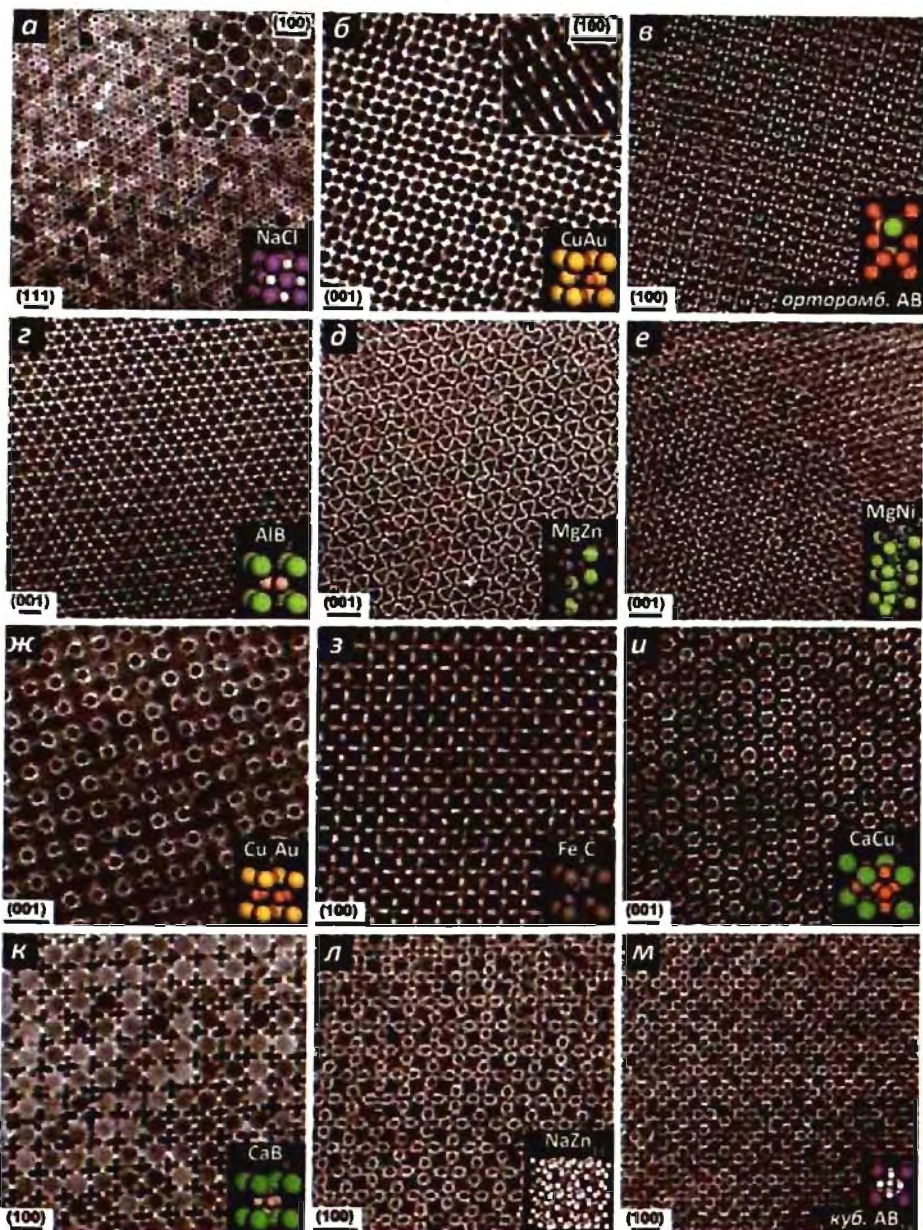


Рис. 4.36. Микрофотографии бинарных сверхрешеток и модельные ячейки соответствующих структур: (а) 13.4 нм γ - Fe_2O_3 + 5.0 нм Au; (б) 7.6 нм PbSe + 5.0 нм Au; (в) 6.2 нм PbSe + 3.0 нм Pd; (г) 6.7 нм PbS + 3.0 нм Pd; (д) 6.2 нм PbSe + 3.0 нм Pd; (е) 5.8 нм PbSe + 3.0 нм Pd; (ж) 7.2 нм PbSe + 4.2 нм Ag; (з) 6.2 нм PbSe + 3.0 нм Pd; (и) 7.2 нм PbSe + 5.0 нм Au; (к) 5.8 нм PbSe + 3.0 нм Pd; (л) 7.2 нм PbSe + 4.2 нм Ag; (м) 6.2 нм PbSe + 3.0 нм Pd. Отметки шкалы: а–в, д, е, и–м, 20 нм; г, ж, з, 10 нм

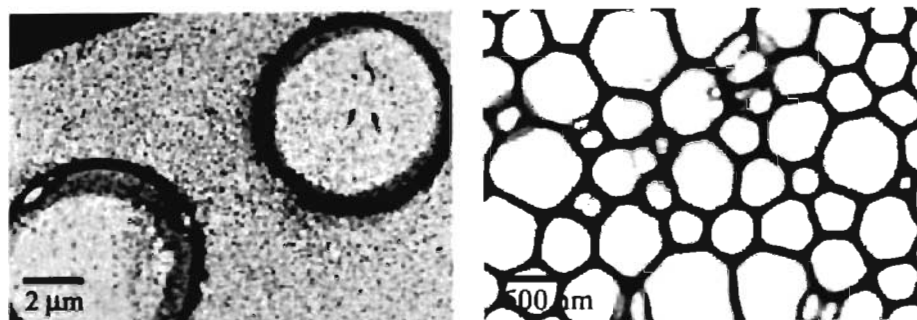


Рис. 4.37. Наноструктуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Ag, формируемые с помощью быстрого испарения растворителя сверхрешеток методом испарения золя нанокристаллов, диспергированных в смеси низкокипящего алкана и высококипящего спирта. По мере концентрирования золя относительная концентрация спирта возрастает, что понемногу снижает стерический барьер к агрегации и вызывает медленное перераспределение нанокристаллов. При аккуратном контроле скорости осаждения эффективность адгезии нанокристаллов остается достаточно низкой, что позволяет наночастицам перейти в равновесное положение в структуре сверхрешетки.

Размер, форма, распределение по размеру, толщина и тип органического стабилизатора влияют на способность частиц к упаковыванию в сверхрешетку. Для ансамблей сферических наночастиц "шубу" из молекул стабилизатора часто считают твердой оболочкой. Это позволяет использовать традиционную кристаллографическую модель для предсказания возможности упаковки кристаллов в сверхрешетку на основании лишь геометрических параметров системы.

Другими примерами самоорганизации сложных наноструктур является образование правильных колец (микрометрового диаметра) или сложных сетчатых структур из монодисперсных наночастиц Ag, Cu, Co, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Ag_2S , формирование которых определяется нестабильностями, возникающими в микрокаплях коллоидных растворов при интенсивном испарении (эффект Марангони, рис. 4.37). Этот эффект состоит в возникновении конвективных потоков жидкости вследствие разности сил поверхностного натяжения на поверхности неравномерно нагретой капли. Сочетание процессов конвекции и испарения (уменьшения объема капли) приводит к оседанию коллоидных частиц на границе соприкосновения капли с подложкой.

4.3.1. Сверхкластеры

Еще в 1975 г. Б. Мандельброт в книге "The Fractal Geometry of Nature", сопоставляя фрактальные свойства различных объектов, отметил подобие микро- и макромира. Позднее эффекты самоподобия были обнаружены и в наноструктурах. Так, если рассматривать наночастицу в качестве элементар-

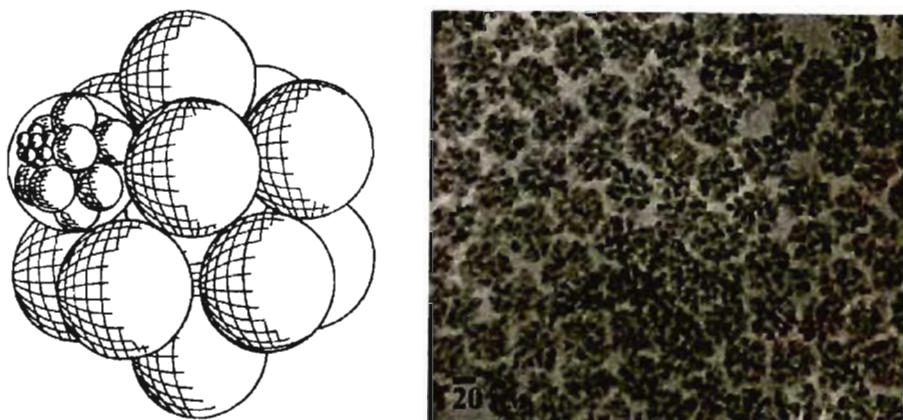


Рис. 4.38. Самоподобие: схематическая иллюстрация формирования сверхкластера и микрофотография пространственно упорядоченного массива сверхкластеров, образованных наночастицами PbSe размером ~ 2 нм в оболочке олеиновой кислоты

ного структурного блока, то можно ожидать образования «сверхкластеров», состоящих из нескольких наночастиц. При этом, как и в случае гигантских кластеров, наиболее устойчивыми конфигурациями будут обладать сверхкластеры, имеющие форму правильного икосаэдра с завершенным числом слоев, то есть агрегатов, в которых число наночастиц соответствует «магическим числам» (см. разд. 1.3.1). Рассматривая такой агрегат в качестве «очередного» структурного блока, можно перейти к следующему уровню организации системы и т.д. (рис. 4.38). Полученная таким образом модель является самоподобной и описывается с использованием подходов фрактальной геометрии. Необходимо отметить, что фрактальная структура большинства коллоидных растворов была обнаружена свыше 15 лет назад, когда непосредственное наблюдение таких систем с помощью электронной микроскопии высокого разрешения еще не представлялось возможным. Параметры самоподобия коллоидных систем (фрактальная размерность, границы самоподобия) определяют физическими методами, включая капиллярную конденсацию газов и порозиметрию в твердых телах, релеевское рассеяние в коллоидных системах и т.д.

4.3.2. Движущие силы организации наносистем

Возможность формирования самоподобных ансамблей на наноуровне приписывают влиянию лигандной оболочки, формируемой вокруг кластеров или наночастиц при их стабилизации в коллоидных растворах.

Экспериментально установлено, что степень упорядочения наноструктур в массиве зависит от соотношения размеров нанокристалла (d) и длины (l) цепи лиганда C_n , формирующего оболочку частицы. Диаграмма на рис. 4.39 иллюстрирует стабильность организованных массивов наночастиц в зависимости

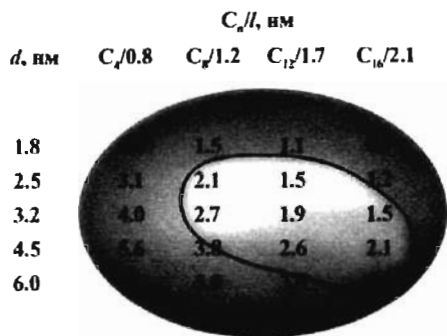


Рис. 4.39. Диаграмма стабильности массивов наночастиц в оболочке в зависимости от соотношения диаметра частиц металлов (d) и длины (l) углеводородной цепи C_p , координирующего тиола. Цифры на диаграмме указывают соотношение d/l , светлая область соответствует наноструктурам, формирующим пространственно-упорядоченные массивы, темная – разупорядоченным фазам. Сплошная линия ограничивает область формирования упорядоченных фаз в приближении “мягких сфер”

ности проникновения неполярного “хвоста” лиганда в оболочку соседней наночастицы вплоть до ее жесткого ядра. Действительно, расчетное значение площади, занимаемой одной молекулой тиола на поверхности наночастицы, составляет $\sim 0,145 \text{ нм}^2$ при длине $0,8 - 2 \text{ нм}$, что в приближении линейных молекул лиганда приводит к неплотному заполнению пространства лигандной оболочки углеводородными “хвостами”. Таким образом, на соседние наночастицы действуют две противоположенные силы: притяжение ядер вследствие их поляризации и отталкивание оболочек наночастиц из-за стерических затруднений. Соответственно потенциальную энергию системы можно выразить соотношением

$$E = E_{\text{вдВ}} + E_{\text{стер}}, \quad (4.6)$$

в котором энергия притяжения $E_{\text{вдВ}}$ определяется силой Лондона – Ван-дер-Ваальса, обусловленной спонтанной поляризацией наночастиц (плазмонными колебаниями), а энергия отталкивания наночастиц $E_{\text{стер}}$ – напряжениями в лигандной оболочке.

Сила притяжения между наночастицами имеет дисперсионную природу. Представление о дисперсионном взаимодействии между наночастицами можно составить, рассматривая ядро наночастицы и обобщенные электроны как положительный и отрицательный полюсы мгновенных электрических диполей, вращающихся вокруг общего центра. Поскольку направление этих диполей изменяется с частотой ($\sim 10^{15} \text{ Гц}$), то частица не обладает постоянным

от соотношения d/l для наночастиц металлов, стабилизированных тиолами с различной длиной цепи. Было показано, что наибольшая степень пространственного упорядочения соответствует $d/l = 2$. Так как непосредственное отображение массивов наночастиц с помощью электронной микроскопии показывает наличие “пробелов” между частицами, то становится очевидным, что описание процесса самосборки не может быть проведено в приближении жестких сфер. Изучив влияние полярности растворителя на процессы организации наночастиц металлов в оболочке тиолов, Коргель с соавторами предложили описывать самосборку наноструктур в приближении “мягких сфер”. Эта модель базируется на возмож-

дипольным моментом, однако при встрече двух частиц их мгновенные дипольные моменты могут ориентироваться друг относительно друга, изменяя направление «в такт». Эта корреляция между направлениями мгновенных дипольных моментов уменьшает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией дисперсионного взаимодействия (или величиной эффекта Лондона):

$$E_{\text{лнВ}} = \frac{A}{12} \left\{ \frac{d^2}{r^2 - d^2} + \frac{d^2}{r^2} + 2 \ln \left[\frac{r^2 - d^2}{r^2} \right] \right\}, \quad (4.7)$$

где r – расстояние между наночастицами, а A – константа Гамакера (*Hamaker constant*). Оценка постоянной Гамакера для наночастиц палладия в толуоле дает значение 1,95 эВ.

Энергия отталкивания частиц рассчитывается, исходя из механической упругости молекулярного слоя лигандов, при условии, что толщина деформируемой оболочки равна длине молекулы ПАВ:

$$E_{\text{стер}} = \frac{50dl^2}{(r-d)\pi\sigma_l^3} kTe^{-\pi(r-d)}, \quad (4.8)$$

где l – длина молекулы лиганда, σ_l – напряжения, создаваемые ввиду стерических затруднений.

Абсолютные значения вкладов притяжения и отталкивания значительно убывают с ростом r . Если в некотором диапазоне расстояний энергия притяжения превышает энергию отталкивания наночастиц, то зависимость полной потенциальной энергии от расстояния между частицами будет иметь минимум, а следовательно, может существовать стационарное состояние системы наночастиц, приводящее к их организации в упорядоченные массивы. Расчет энергии стабилизации наночастиц палладия диаметром 4,5 нм, покрытых оболочкой октилтиола ($C_8H_{17}SH$) или додекантиола ($C_{12}H_{23}SH$), дает значения энергии

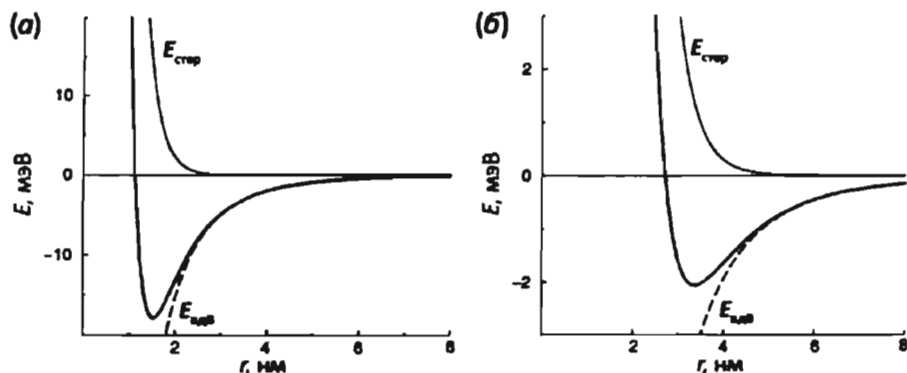


Рис. 4.40. Зависимость энергии стабилизации наночастиц Pd размером 4,5 нм в оболочке октилтиола (а) и додекантиола (б) от расстояния между центрами наночастиц

связывания 17 и 2 мэВ соответственно (рис. 4.40). Очевидно, что чем сильнее выражен минимум энергии (чем больше отношение глубины потенциальной ямы к энергии тепловых колебаний), тем большей упорядоченностью будут характеризоваться агрегаты наночастиц. Так как энергия стабилизации системы во многом определяется деформируемостью лигандной оболочки (т.е. длиной углеводородной цепи), то подбор соотношения d/l является основным параметром для получения упорядоченных массивов наночастиц.

4.3.3. Консервативная самоорганизация

В целом характер эволюции сложных систем определяется их взаимодействием с окружающей средой. Для любой системы полное изменение энтропии складывается из двух величин: $dS = dS_{\text{внешн}} + dS_{\text{внутр}}$, где $dS_{\text{внешн}}$ – изменение энтропии за счет обмена с окружающей средой, а $dS_{\text{внутр}}$ – изменение энтропии внутри системы. Очевидно, что в изолированной системе самопроизвольность процесса определяется стремлением к увеличению энтропии ($dS_{\text{внешн}} = 0$, а $dS = dS_{\text{внутр}} > 0$), а следовательно, протекание процессов самоорганизации в них оказывается невозможным из-за невозможности вывода избыточной энергии, или экспорта энтропии.

В закрытых системах (способных обмениваться энергией с окружающей средой) самопроизвольность процесса определяется стремлением к уменьшению свободной энергии системы ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, $T\Delta S < \Delta H$). В этих системах становится возможной *консервативная самоорганизация* (или *самосборка*) – результат эволюции системы в направлении уменьшения энергии Гиббса с диссипацией избыточной энергии (с понижением температуры) и приближением системы к состоянию равновесия. Именно к таким процессам следует относить самосборку наноструктур в упорядоченные массивы или коллоидные агрегаты с фрактальными свойствами, формирование кристаллических решеток в твердых телах или квазикристаллов в жидкостях, образование магнитных или сегнетоэлектрических доменов и т.д.

Определить движущую силу самосборки можно, обратившись к определениям энтропии и внутренней энергии системы: термодинамическая энтропия S является мерой количества энергии в физической системе, которая не может быть использована для выполнения работы. Она также является мерой беспорядка и определяется числом возможных микросостояний системы:

$$S = k \cdot \ln \Omega, \quad (4.9)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, а Ω – число микросостояний. Полная внутренняя энергия любой системы складывается из кинетической, потенциальной и внутренней энергии ее элементов. При этом потенциальная энергия элемента задается межчастичными взаимодействиями, а также полем

внешних сил (и вместе с внутренней энергией составляет энтальпию системы), тогда как кинетическая энергия определяет способность системы к изменению. Таким образом, кинетическую энергию или, для сложных систем, их температуру можно рассматривать как *меру потенциальной «вариативности»* систем. Итак, если термодинамическая энтропия определяется числом возможных микросостояний системы, то ее температура отражает количество возможных перестановок в каждом микросостоянии в единицу времени. Согласно первому закону термодинамики, изменение свободной энергии Гиббса в изолированной системе определяется соотношением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, а, соответственно, увеличение энтропии системы уравнивается уменьшением температуры (например, в необратимом адиабатическом процессе). Для закрытой системы отток энергии в первую очередь осуществляется за счет уменьшения кинетической энергии ее элементов, что ведет к последовательному уменьшению энтропии вследствие перехода в более вероятные микросостояния при этой температуре (то есть температура и энтропия уравниваются, например, в результате фазовых переходов «газ→жидкость→твердое вещество»). Уменьшение энтропии и, соответственно, сокращение расстояний между микроэлементами системы в свою очередь приводит к выделению энергии за счет уменьшения потенциальной энергии элементов и увеличения межчастичных взаимодействий, стабилизирующих систему в состоянии, приближенном к состоянию равновесия в потенциальной яме. Следует отметить, что все эти процессы требуют диссипации энергии из системы. Итак, самопроизвольные процессы самосборки ($\Delta G < 0$) могут протекать только в системах, в которых отток энергии превышает ее приток извне. Это, в свою очередь, означает, что в закрытых системах при повышении температуры от 0 К неизбежно формирование дефектов структуры.

Консервативные системы с одной степенью свободы имеют два типа равновесных состояний на потенциальной кривой: равновесие на вершине (максимуме) и равновесие в точке минимума энергии. Очевидно, что при малом отклонении системы от равновесия в точке максимума потенциальной кривой система приходит в движение и теряет накопленную энергию. Такое равновесие является неустойчивым. В то же время малое отклонение системы из положения равновесия в точке минимума энергии приводит к возникновению колебаний в потенциальной яме, что в закрытых системах приводит к постепенной диссипации энергии и возвращению в положение равновесия. Таким образом, положение равновесия в точке минимума потенциальной энергии оказывается устойчивым (теорема Торичелли – Лагранжа), а фазовая траектория системы при отсутствии диссипации энергии будет находиться вблизи положения равновесия бесконечно долго.

Таким образом, наличие устойчивого решения (стационарного состояния) и, соответственно, возможность формирования упорядоченных структур в консервативных системах *требует наличия минимума потенциальной энергии* в некоторой точке фазовой траектории, к которому и стремится система с уменьшением собственной потенциальной энергии. Другими словами, формирование упорядоченных структур оказывается невозможным при наличии только притягивающего или только отталкивающего потенциала между простейшими элементами системы. В то же время наличие минимума потенциальной кривой приводит к организации системы в процессе ее эволюции. При этом “укрупнение” элементарных частей системы (последовательный переход от атомов к кластерам, агрегатам и агломератам) может происходить только в случае ее “перескока” из глобального потенциального минимума фазовой траектории в локальный (см., например, формирование самоподобных упорядоченных массивов сверхкластеров, разд. 4.3.1), а, соответственно, самоорганизация *является строго неравновесным процессом, во многом определяемым кинетическими факторами*. Так, агрегация нанокластеров является гораздо более быстрым процессом, чем рекристаллизация с образованием более крупных частиц. Следовательно, формирование фрактальных структур следует относить исключительно к неравновесным явлениям. Интересно отметить, что большую часть живой природы представляют системы, обладающие самоподобием по функциям или по структуре (например, цепочка «клеточное ядро → клетка → → организм → биосфера»), что можно расценивать как *стремление живой природы к накоплению собственной потенциальной энергии*.

4.3.4. Диссипативная самоорганизация

В случае интенсивного притока энергии извне оказывается возможным образование организованных диссипативных структур, являющихся следствием эволюции системы в сильно неравновесных условиях (диссипативная самоорганизация). В данном случае движущей силой организации системы является ее стремление к уменьшению энтропии. К числу диссипативных самоорганизованных структур относят пространственно-периодические конвективные системы, некоторые типы динамических фрактальных структур, периодические пространственно-временные структуры (автоколебания и автоволны).

Одним из механизмов возникновения диссипативной самоорганизации являются процессы перераспределения энергии за счет возникновения конвективных потоков. Очевидно, что интенсивный приток энергии извне приводит к локальному «перегреву» части системы, а следовательно, и к значительному падению энтропии системы в целом. Кроме того, если приток энергии непрерывен, то в устойчивом состоянии входящий теплоток должен уравновешиваться

передачей энергии во внешнюю среду. Перераспределение энергии внутри системы может осуществляться за счет обычных механизмов переноса энергии (например, теплообмена). Однако, если скорость теплопередачи слишком мала, а суммарная энтропия системы ниже некоторого критического значения, то в системе возможна смена механизма теплопереноса с образованием конвективных или турбулентных потоков. При этом в однородных, симметричных системах может наблюдаться формирование упорядоченных диссипативных структур.

Предсказание поведения диссипативных структур становится возможным при использовании критерия подобия в качестве управляющего параметра системы (в термодинамической терминологии). В общем случае для свободной конвекции таким критерием является число Релея

$$R_a = \frac{g\rho\beta\Delta T l^3}{\eta\alpha}, \quad (4.10)$$

где g – ускорение свободного падения, ρ – плотность, β – коэффициент теплового расширения, ΔT – перепад температур, l – характерная длина образца, η – вязкость и α – теплопроводность. Согласно экспериментальным данным, при $R_a < 10^3$ в таких системах преобладает броуновское движение молекул, при $R_a \sim 10^5$ возникают упорядоченные структуры и при $R_a > 10^9$ течение жидкости становится турбулентным.

Классическим примером диссипативной самоорганизации служит образование ячеек Бенара (рис. 4.41), «роликов» или концентрических конвективных колец, появляющихся при увеличении градиента температуры между горизонтальными поверхностями в слое жидкости. В этих условиях в жидкости возникает стационарный поток тепла, который до некоторой величины градиента температур (последний зависит от толщины слоя жидкости) задается исключительно теплопроводностью среды, тогда как по достижении критического состояния броуновское движение молекул сменяется конвективным движением, совершаемым в микроячейках жидкости согласованно. При этом направление потока (по или против часовой стрелки) в каждой ячейке определяется самой системой и не зависит от внешних факторов. Таким образом, градиент температуры в

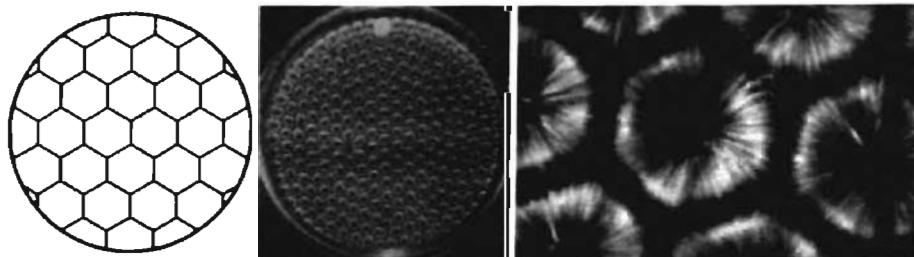


Рис. 4.41. Ячейки Бенара, возникающие в тонком нагреваемом слое жидкости

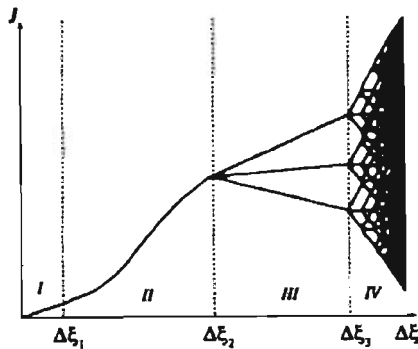


Рис. 4.42. Зависимость обобщенного потока J (массы, теплоты и т.п.) от движущей силы процесса $\Delta\xi$ в диссипативной системе:

- $\Delta\xi = 0$ – равновесное состояние системы,
 I – область линейной зависимости,
 II – область нелинейной зависимости,
 III – область бифуркаций,
 IV – область детерминистического хаоса

строго детерминировано и может быть описано с помощью соотношений Онсагера. В области II, где заметную роль начинают играть незатухающие флуктуации, зависимость $J = f(\Delta\xi)$ становится нелинейной, а в области III (там, где движущая сила процесса превышает некоторое критическое значение $\Delta\xi > \Delta\xi_2$) возникает бифуркация. В области IV флуктуации нарастают и наступает хаос. Таким образом, микрофлуктуации в точке бифуркации определяют поведение системы на макроуровне. Следовательно, диссипативная самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных структур на более высоком иерархическом уровне, чем уровень организации исходной системы. Такие наблюдения оказываются верны для всех типов диссипативных структур.

Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в точке бифуркации, а следовательно, предполагает случайность морфологии возникающих структур. При этом основным признаком процессов диссипативной самоорганизации является кооперативное поведение системы на микроуровне (в противоположность тенденции к хаотическому поведению элементов консервативных систем). Так, при термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое число молекул спонтанно организуется в регулярный поток или сфазированный коллектив, пренебрежимо мала. Диссипативная же система может образовать упорядоченные структуры вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от состояния равновесия. В этом случае реализуется формальный аналог равновесного состояния в закрытой системе – стационарное

слое жидкости является управляющим параметром системы, до критического значения которого флуктуации в системе затухают, однако при достижении критического значения система переходит в точку бифуркации, где дифференциальное уравнение, описывающее ее поведение, имеет как минимум два различных решения (рис. 4.42).

В целом рис 4.42 иллюстрирует зависимость обобщенного потока J (теплоты, массы и т.п.) от движущей силы процесса $\Delta\xi$ (например, энергии Гиббса ΔG) во всех диссипативных системах. Равновесному состоянию системы соответствует $\Delta\xi = 0$. При небольших отклонениях от равновесия (область I) зависимость $J = f(\Delta\xi)$ линейна, а поведение системы

состояние, которое может существовать бесконечно долго при достижении взаимного баланса притока и оттока тепла.

Поведение открытых систем во многом аналогично закрытым диссипативным системам. В качестве примера рассмотрим процесс конденсации газа с образованием жидкой или твердой фазы в замкнутом объеме. Отметим, что единственное различие между конденсированными фазами в данном контексте состоит в отсутствии дальнего порядка структуры в жидкости. Очевидно, что при термодинамическом равновесии в системе будет существовать как газовая, так и конденсированная фазы, причем переход вещества в конденсированную фазу очевидно соответствует уменьшению энтропии, что на первый взгляд противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, такие системы нельзя рассматривать как замкнутые: при возникновении сложной структуры конденсированные фазы выделяют в окружающую среду энтропию (например, за счет испарения части вещества для равновесия «твердое тело – газ»). Соответственно процесс конденсации газа можно рассматривать как частный случай второго закона термодинамики: если считать открытую систему частью закрытой, то суммарная энтропия расширенной системы будет возрастать благодаря экспорту из упорядоченных участков.

Для характеристики эволюции открытых систем используют понятия локального производства энтропии $\frac{dS_i}{dt}$ и потока энтропии $\frac{dS_c}{dt}$. Локальное производство энтропии соответствует суммарному вкладу всех источников энтропии, которыми могут являться градиенты температуры, внешних полей, механических или химических потенциалов и др., называемые обобщенными термодинамическими силами. Производство энтропии выражается суммой произведений всевозможных потоков J_i и обобщенных сил X_i . Прирост энтропии в открытой системе ведет к выделению нескомпенсированной теплоты, которая носит название локальной функции диссипации:

$$\Psi = \frac{dQ}{dt} = T \frac{dS_i}{dt} = T \sum_i J_i X_i. \quad (4.11)$$

Очевидно, что в равновесном состоянии локальное производство энтропии и термодинамические силы равны нулю, тогда как в неравновесном состоянии в системе возникают потоки. В общем случае любой поток является функцией всех k термодинамических сил X_k :

$$J_i = J_i(X_1, X_2, \dots, X_k). \quad (4.12)$$

Разлагая эту функцию в ряд вблизи состояния равновесия $X_{l,k} = 0$:

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k \partial X_l} X_k X_l + \dots, \quad (4.13)$$

ограничиваясь первым членом ряда и учитывая, что в состоянии равновесия $J_i(0) = 0$, получаем

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (4.14)$$

Коэффициенты пропорциональности L_{ik} называют феноменологическими коэффициентами Онсагера, определяющими влияние сил X_k на поток J_i . Очевидно, что теоретическое описание и моделирование неравновесных процессов в открытых системах требует экспериментального определения или расчета феноменологических коэффициентов, что нередко связано с решением сложных технических или математических задач. Количество независимых феноменологических коэффициентов, которые необходимо знать в действительности, может быть сокращено, исходя из соображений симметрии (принцип симметрии Кюри) и соотношений взаимности Онсагера.

4.3.4.1. Принцип Кюри

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь потоков различной тензорной размерности. В соответствии с этим принципом скалярные термодинамические силы (соответствующие структурным и фазовым переходам, а также химическим взаимодействиям) не могут оказывать влияния на векторные (диффузия, теплопроводность, линейные потенциальные поля) или тензорные (вязкие течения) потоки, и наоборот. При этом размерность термодинамической силы сохраняется в порожденном ею самопроизвольном потоке.

Изменение симметричных условий оказывается возможным только в случае суперпозиции элементов симметрии (задаваемых размерностью термодинамических сил) или при наложении краевых условий на границе системы. В этом случае говорят о вынужденных потоках.

4.3.4.2. Соотношения взаимности Онсагера

Теория Онсагера постулирует, что в случае выполнения линейных феноменологических законов должно выполняться соотношение

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (4.15)$$

то есть влияние силы X_k на поток J_i равно влиянию силы X_i на поток J_k . Физический смысл этого выражения состоит в равной вероятности переходов между микросостояниями системы ввиду кросс-корреляции различных физических явлений (например, пьезо- и термоэлектрические, магнето- и электрострикционные, магнеторезистивные и магнетокалориметрические эффекты), что, по сути, является принципом детального равновесия в терминологии химической кинетики.

4.3.4.3. Теорема Глансдорфа–Пригожина

Самопроизвольность протекающих в открытых системах термодинамических процессов ($\Psi \geq 0$) накладывает ограничения на значения коэффициентов Онсагера: коэффициенты, соответствующие самопроизвольным потокам, обязательно должны быть положительными, тогда как коэффициенты перекрестных процессов могут иметь любой знак.

Основываясь на соотношениях взаимности Онсагера, И. Р. Пригожин в 1947 году доказал теорему, впоследствии получившую название теоремы Пригожина (или Глансдорфа–Пригожина), согласно которой стационарному состоянию системы в условиях, препятствующих достижению равновесия, соответствует минимальное производство энтропии. Необходимым условием выполнения теоремы Пригожина является постоянство феноменологических коэффициентов Онсагера, тогда как для многих реальных систем наблюдаются отклонения от принципа минимизации производства энтропии, а поведение системы может быть очень сложным.

В то же время теорема Пригожина находит подтверждение в существовании многих реальных объектов и явлений. Например, микроструктура твердых тел обычно включает три и более уровней организации (атом-элементарная ячейка-зерно-агрегат-агломерат-макроскопический объект), в жидкостях часто наблюдается ближний порядок, а поверхность любого тела покрывается тонкой, и часто структурированной, пленкой адсорбированных молекул. Еще более явно эволюция прослеживается на примере живых систем: полимерные цепи пептидов, белков и рибонуклеиновых кислот в зависимости от внешних условий формируют различные глобулярные структуры, впоследствии организуясь в простейшие клеточные микроорганизмы.

Обобщая теорему Пригожина, можно сделать вывод, что любая однородная метастабильная система в неравновесных условиях вблизи состояния равновесия (важно отметить, что принцип минимизации производства энтропии не выполняется в условиях, далеких от равновесных) стремится к дальнейшей организации (на новом иерархическом уровне), а не к разбиению на составные элементы с увеличением энтропии системы. Этот закон открывает возможность самопроизвольной эволюции систем за счет накопления "отрицательной" энтропии (относительно энтропии равновесного состояния микроэлементов системы). Для этого эволюционный процесс очевидно должен включать разделенные в пространственно-временном континууме стадии формирования, а следовательно, результирующая метастабильная система будет обладать несколькими уровнями организации. Следовательно, самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и

структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе.

Однако, как уже отмечалось выше, самоорганизация оказывается невозможной вдали от состояния равновесия, что, опять же, требует наличия (локального) минимума энергии в одном из микросостояний системы. С другой стороны, любая термодинамическая сила, обуславливающая эволюцию системы, должна представлять собой градиентное поле, определяющее разность потенциалов в различных точках пространства (или времени). Среди всевозможных потенциальных полей, действующих в реальных системах, преобладают именно градиентные поля, создающие монотонно изменяющийся потенциал как функцию расстояния. Таким образом, для существования минимума энергии требуется наличие как минимум двух градиентных полей (хотя в реальных системах энергетический минимум определяется комбинацией целого набора потенциальных полей).

Таким образом, необходимым *условием процессов самоорганизации является наличие нескольких (как минимум двух) противоположенных градиентных полей одной размерности, формирующих минимум энергии как функцию расстояния (или времени) в процессах пространственной (или временной) самоорганизации*. При этом чем более выраженным является минимум энергии, тем большую степень упорядочения будут проявлять организованные структуры.

Другим важным условием организации системы является ее однородность. Так, четкая пространственная организация системы требует возникновения периодической сетки центров, в которых потенциальная энергия минимальна, для чего в свою очередь необходим одинаковый размер элементов системы и равенство действующих термодинамических сил в различных точках. Соответственно для наблюдения временной самоорганизации нужно соблюдать условия цикличности скоростей термодинамических процессов и химических потенциалов ее элементов.

С другой стороны, эволюция системы, естественно, невозможна (кинетически) без влияния нескомпенсированных термодинамических сил. Чтобы система могла эволюционировать, необходим внешний источник энергии, как бы "размораживающий" систему и определяющий ее движение к состоянию равновесия (то есть термодинамические факторы должны превалировать над кинетическими).

Действительно, рассмотрение различных самоорганизованных систем (табл. 4.2), показывает, что в образовании любой структуры задействовано как минимум две градиентные силы. При этом размерность периодической структуры коррелирует с размерностью градиентных полей в строгом соот-

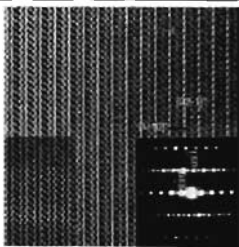


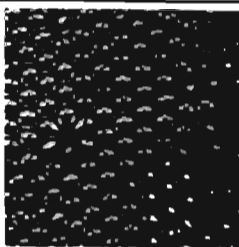
ветствии с принципом Кюри. Так, например, формирование кристаллических твердых тел обусловлено наличием трех потенциальных полей: кулоновских взаимодействий притяжения электронов и ядер, отталкивания одноименных зарядов и потенциала экранирования ядер электронными оболочками. Все эти поля являются тензорами третьего ранга, а образуемая периодическая решетка атомов трехмерна.



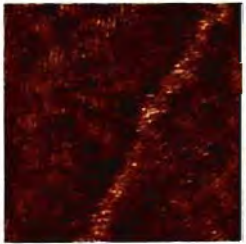


Двумерная решетка магнитных полей, возникающая в смешанном состоянии сверхпроводника второго рода, обусловлена силами Лоренца, действующими между сонаправленными вихрями. Размерность этих сил соответственно равна двум. Одномерная периодичность реализуется для линейных градиентов, как в случае образования доменной структуры в магнетиках или сегнетоэлектриках, а также в анизотропных кристаллических системах в процессе фазового распада или при фазовых переходах.

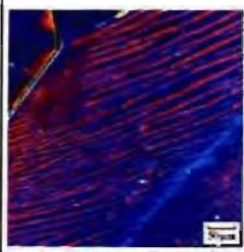
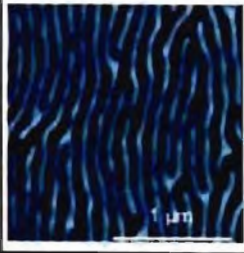
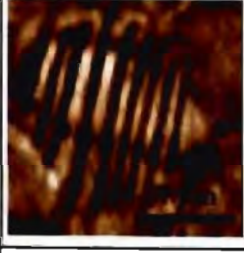
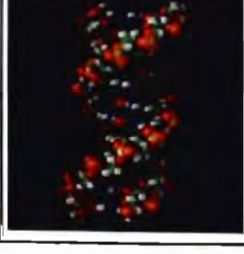

Аналогично, в случае временной (или пространственно-временной) самоорганизации в автоколебательных процессах (реакция Белоусова–Жаботинского) скорость реакции на определенных стадиях пропорциональна концентрации реагентов, катализаторов или ингибиторов, которые в свою очередь выделяются или расходуются на других стадиях.

Управление процессами самоорганизации является важнейшей задачей на пути к формированию функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами и к разработке наноустройств на их основе. Очевидным подходом к контролю структуры самоорганизованных систем является управление градиентными полями, определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов. При простейшем рассмотрении притяжение атомов или ионов в твердых кристаллических телах обусловлено кулоновским взаимодействием электронов и ядер, а отталкивание – межэлектронным взаимодействием, дальное действие которого определяется радиусом электронных оболочек (ионным радиусом). Однако в образовании связи между атомами решетки участвует не только ионная, но и ковалентная составляющая, которая не вносит заметного эффекта в поле электростатического притяжения, но приводит к деформации электронных оболочек с образованием связывающих и разрыхляющих орбиталей. Поэтому для предсказания структуры соединений необходимо рассматривать именно деформируемость электронных оболочек различных атомов. Очевидно, что внешние электронные оболочки деформируются при образовании связи тем сильнее, чем выше заряд иона, тогда как внутренние оболочки оказываются фактически неподвержены деформациям в связи с эффектом экранирования. Таким образом, для предсказания структуры твердого тела необходимо знать не только внешний (деформируемый), но и внутренний (недеформируемый) радиус иона.

Таблица 4.2.. Примеры упорядоченных структур, возникающих за счет различных типов взаимодействий в сложных системах.

Упорядоченная среда	Структура	Описание	Градиентные поля	
			притяжение	отталкивание
3D системы				
Кристаллические вещества		Равновесные длины химических связей между однородными структурными единицами - атомами, молекулами или ионами	Кулоновские взаимодействия электронов и ядер. Градиент: $F_{Кулон}$	Кулоновский потенциал отталкивания электронных оболочек, потенциал экранирования ядер. Градиент: $F_{Кулон}$
Упорядоченные массивы наноструктур, фотонные (коллоидные) кристаллы, фононные (акустические) кристаллы		Плотнейшая упаковка соприкасающихся микросфер под действием электростатических зарядов, силы тяжести, или сил Марангони	Электростатические взаимодействия, координационная насыщенность поверхности, сила тяжести. Градиент: $F_{эст}$	Стерические и кулоновские взаимодействия. Градиент: $\sigma_{мех}$, $F_{Кулон}$
2D системы				
Смешанное состояние сверхпроводника второго рода		Квазиупорядоченное расположение вихрей Абрикосова в сверхпроводнике в магн. поле или при пропускании тока, близкого к I_c . Диссипативная структура	Внешнее магнитное поле, проникающее в сверхпроводник, флуктуации магнитных потоков. Градиент: H	Силы Лоренца между параллельными вихрями. Градиент: $F_{Лоренца}$
Ячейки Бенара		Ячеистая структура, образуемая в слое вязкой жидкости. Взаимосвязь эффектов конвекции, теплопереноса и вязкого течения. Диссипативная структура	Конвективное движение, определяемое вязкостью и теплопроводностью среды. Градиент: G	Отталкивание противоположенных конвективных потоков, силы Марангони. Градиент: T

<p>Пористый алюминий</p>		<p>Квазирегулярное расположение пор перпендикулярно плоскости подложки при анодном окислении.</p>	<p>Градиент концентрации ионов, градиент химического потенциала O^{2-}, минимизация механических напряжений. Градиент: $\mu(x)$, $\sigma_{мех}$</p>	<p>Разность потенциалов. Градиент: U</p>
<p>Ячеистая и зональная структура в кристаллах и аморфных стеклах</p>		<p>Квазиупорядоченная сеть трещин или дефектов в материале</p>	<p>Минимизация механических напряжений внутри кристаллита. Градиент: $\sigma_{мех}$</p>	<p>Минимизация механических напряжений при сокращении объема вещества в ходе кристаллизации. Градиент: $\sigma_{мех}$</p>
<p>Жидкокристаллические фазы (также 1D для ламеллярных систем)</p>		<p>Периодическое расположение слабозадействующих «соприкасающихся» фрагментов на уровне молекул или их ассоциатов</p>	<p>Вандерваальсовы и капиллярные силы. Градиент: $F_{взв}$</p>	<p>Стерические и кулоновские взаимодействия. Градиент: $\sigma_{мех}$, $F_{Кулон}$</p>
<p>1D системы</p>				
<p>Периодическая система микротрещин, «тяги» в пленках полимеров</p>		<p>Квазипериодическая микроструктура – взаимноориентированное расположение дефектов в матрице</p>	<p>Градиент механических напряжений при деформации среды. Градиент: σ_{12}, σ_{13}</p>	<p>Механическое отталкивание зерен, минимизация энергии межзеренных границ или границ раздела. Градиент: $\sigma_{мех}$</p>
<p>Квазирегулярные наноплуктуации состава, расслаивание твердых растворов или стекол</p>		<p>Квазирегулярное расположение ассоциатов с взаимно различающимся составом и диффузными границами</p>	<p>Диффузия атомов между областями, увеличение энтропии. Градиент: $c(x)$, ΔS</p>	<p>Преобладание гомоатомных взаимодействий, термодинамическая устойчивость определенного типа структур. Градиент: ΔG, ΔH</p>

Квазипериодические фазовые переходы, мартенситная структура		Квазипериодическая микроструктура с ориентированным расположением монокристаллических областей в матрице	Градиент температуры при фазовом переходе, увеличение энтропии. Градиент: $T, \Delta S$	Минимизация механических напряжений между зёрнами. Градиент: $\sigma_{\text{мех}}$
Доменная структура магнитных материалов		Квазипорядочное расположение областей с взаимноориентированным направлением магнитных моментов	Минимизация размагничивающего поля на границе магнитных частиц. Градиент: $H_{\text{эф}}, V$	Обменное магнитное взаимодействие, энергия доменных стенок. Градиент: H
Доменная структура сегнетоэлектриков		Квазипорядочное расположение областей с взаимноориентированным вектором искажения структуры	Минимизация разности потенциалов на границах кристаллита. Градиент: U	Минимизация механических напряжений в пределах кристаллита. Градиент: $\sigma_{\text{мех}}$
Самосборка двойной спирали и репликация ДНК		Селективное связывание пуриновых и пиримидиновых оснований двух молекул ДНК при образовании двойной спирали	Химическое связывание аденина и тимина (или урацила), гуанина и цитозина молекул ДНК. Градиент: $\mu(x)$	Стерические затруднения при образовании двойной спирали ДНК. Градиент: $F_{\text{стер}}$
4D или пространственно-временная самоорганизация				
Автоколебательные процессы		Взаимосвязь эффектов автоколебательной реакции и диффузии. Диссипативная структура	Автокатализируемая химическая реакция, градиент химического потенциала. Градиент: μ	Диффузия. Градиент: C, μ

Искусственно сформированные организованные структуры				
Графо-эпитаксиальные структуры, жидкостная самосборка, формирование наноструктур в нанореакторах		Взаимная ориентация нанокристаллов относительно элементов искусственного рельефа	Воздействие капиллярных, электростатических и других сил. Градиент: $\sigma_{\text{мех}}$, $F_{\text{кап}}$, $F_{\text{э}}$	Механическое взаимодействие с матрицей. Градиент: $\sigma_{\text{мех}}$

В целом, в качестве потенциальных полей, действующих на атомы кристаллических решеток, следует выделить кулоновское притяжение электронов и ядер, отталкивание одноименных зарядов и потенциал экранирования ядер электронными оболочками. При этом для многоэлектронных систем эффективный потенциал $U_{ps}^{(l)}(r_i)$ на атоме определяется суммой потенциала Паули $U_l(r)$, кулоновского притяжения Z_v/r , а также потенциала экранирования $U_{scr}[n]$, включающего ядерную, валентную и зарядовую плотность (рис. 4.43):

$$U_{ps}^{(l)}(r_i) = U_l(r) - \frac{Z_v}{r} + U_{scr}[n]. \quad (4.16)$$

Для равновесного состояния (радиуса соответствующей электронной оболочки, при котором силы отталкивания равны силам притяжения) эффективный потенциал на атоме определяется как

$$U_{eff}^{(l)}(r_i) = U_{ps}^{(l)}(r_i) + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} + U_{scr}[n] = 0, \quad (4.17)$$

где $U_{scr}[n]$ выражает потенциал экранирования. Это уравнение позволяет рассчитать вклады в радиус иона для электронов различных r_i . Тогда структура любого соединения может быть предсказана на основании вкладов деформируемой и недеформируемой компонент, в простейшем случае являющихся функцией равновесных радиусов s и p электронных оболочек:

$$R_{\sigma}^{AB} = |(r_p^A + r_s^A) - (r_p^B + r_s^B)|, \quad R_{\pi}^{AB} = |(r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)|, \quad (4.18)$$

где R_{σ}^{AB} отражает разницу радиусов атомов, то есть несоразмерность элементов структуры, а R_{π}^{AB} отражает степень делокализации электронов внешних уровней на каждом атоме.

Такое рассмотрение было впервые проведено на примере соединений типа АВ в 1973 году А.Н. Блохом (A.N. Bloch), а впоследствии (в 1980 году) расширено А. Зангером (A. Zunger) для классификации структур 565 строго стехиометричных соединений с различным типом упорядочения (рис. 4.44). Классификация более сложных, равно как и нестехиометричных, соединений оказалась затруднена в связи с неравнозначностью вкладов угловых моментов. Тем не менее, для достаточно простых систем этот метод позволил точно предсказать структуру,

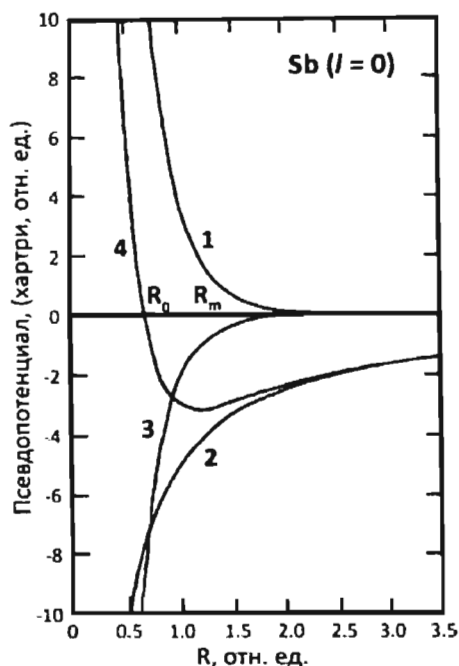


Рис. 4.43. Компоненты атомного потенциала для атомов Sb ($I=0$): потенциал Паули (1); кулоновское притяжение (2); потенциал экранирования ядер (3) и результирующий потенциал (4)

RbI, SrS и BaS. Очевидно, что повышение температуры оказывает обратный эффект. Структура типа CsCl переходит в структурный тип NaCl при 445 °С. Аналогичные переходы наблюдаются и у многих других соединений АВ.

Следует отметить, что данный подход может быть легко расширен для предсказания структуры и свойств пространственно-упорядоченных массивов коллоидных наночастиц. Хорошим примером такого расчета является моделирование межчастичных взаимодействий в приближении “мягких сфер” (см. разд. 4.3, уравнения 4.6 – 4.8). В этом случае неполярные оболочки частиц выступают в роли внешних, “валентных” уровней, а жесткое ядро частицы соответствует экранированной части системы. Однако в подавляющем большинстве случаев оценить размер и деформируемость внешних (лигандных) оболочек наносистем оказывается достаточно трудно, в связи с чем расчет межчастичных взаимодействий ведут с использованием итерационных подходов (методов последовательного приближения), руководствуясь геометрическими соображениями и сопоставляя результаты моделирования с экспериментальными данными.

Контроль параметров низкоразмерных наносистем оказывается значительно более простым в связи с малой размерностью управляющих градиентных полей. В соответствии с принципом Кюри размерность силы, влияющей на градиентное

а соответственно, и свойства кристаллов. Следовательно, подходом к непосредственному контролю структуры может являться изменение одного из потенциалов, что может быть достигнуто, например, с помощью уменьшения расстояния между ионами приложением высокого внешнего давления. Однако при этом следует учитывать изменение не только радиуса, но и частичных зарядов на атомах (то есть перераспределение вкладов всех потенциальных полей). Действительно, приложение внешнего давления к структурам приводит к значительному уменьшению r_s и малому уменьшению r_p для обоих ионов, что соответствует росту R_{σ}^{AB} при фактически неизменном R_{σ}^{AB} .

Обращаясь к диаграммам (рис. 4.44а), можно ожидать перехода структурного типа NaCl в структурный тип CsCl при

высоком давлении, что и наблюдается в действительности для соединений

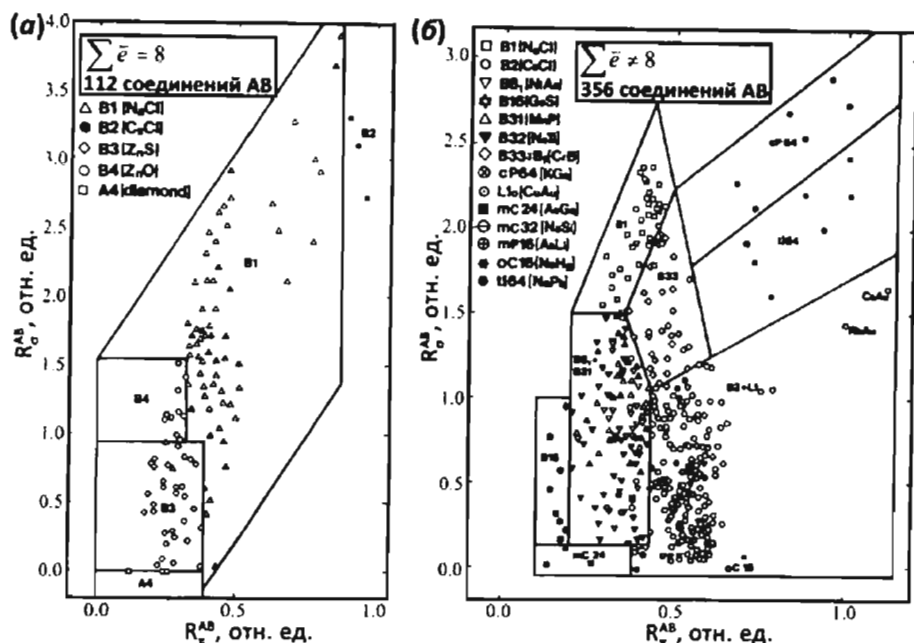


Рис. 4.44. Структурные диаграммы соединений АВ. суммарное количество электронов на внешних уровнях равно 8 (а) и не равно 8 (б)

поле, должна соответствовать размерности самого поля. Иначе говоря, для управления параметрами самоорганизации необходимы именно градиентные поля, тогда как скалярные термодинамические силы не будут оказывать влияния на свойства организованных систем. Изменение управляющего градиента (табл. 4.2) позволяет смещать состояние метастабильного равновесия и соответствующий корреляционный радиус в ту или иную сторону.

Рассмотрим в качестве примера ячейки Бенаара. Основным градиентом, определяющим структуру этой системы, является градиент температуры, уменьшение которого ведет к уменьшению размера ячейки. Противонаправленные потоки создаются градиентами плотности и вязкости вещества (в зависимости от локальной температуры среды), а действие силы тяжести удерживает систему в целом в состоянии метастабильного равновесия. Управлять размером ячейки возможно с помощью внешнего градиентного поля. Например, при добавлении в систему магнитных наночастиц, температура Кюри которых лежит между температурами нижней и верхней границы жидкости, таким градиентом может служить внешнее магнитное поле. При этом на нижней границе слоя масла (максимальная температура) частицы будут находиться в парамагнитном состоянии и не будут подвержены влиянию внешнего поля, тогда как в верхней точке (минимальная температура) частицы будут переходить в ферромагнитное состояние, что позволит воздействовать

на направление их движения с помощью внешнего магнитного поля. Если внешнее поле противонаправлено температурному градиенту, размер ячеек будет расти с увеличением его напряженности, тогда как в случае сонаправленности градиентов увеличение напряженности поля будет приводить к уменьшению размера ячеек.

Примером управления процессами самоорганизации в наносистемах с использованием градиентных полей является формирование пленок коллоидных микросфер методом вертикального осаждения в мениске испаряющейся жидкости в присутствии внешнего электрического поля. Обычный способ вертикального осаждения микросфер широко применяется для создания пленок искусственных фотонных кристаллов (см. разд. 3.2). При испарении в мениске жидкости благодаря конвективным потокам создается избыточная концентрация микросфер, что вызывает их осаждение с образованием непрерывной пленки (толщиной от 20 до 50 слоев микросфер). В ходе формирования последней микросферы образуют случайную гексагональную плотнейшую упаковку, характеризующуюся множеством планарных дефектов. Суть метода вертикального осаждения в присутствии внешнего электрического поля заключается в создании отрицательного заряда на электроде, что приводит к выравниванию потенциала отталкивания между сферами, уже осевшими на электрод, и микросферами в растворе. Дополнительный потенциал отталкивания между сферами приводит к формированию энергетически выгодной (по сравнению с ГПУ) ГЦК упаковки и существенно улучшает качество фотонного кристалла. Это позволяет контролировать качество формируемых пленок фотонных кристаллов, а следовательно, управлять процессом организации сложноорганизованной структуры из элементарных блоков. Таким образом, управление процессами самоорганизации с помощью внешних градиентных полей открывает большие возможности в создании новых материалов, обладающих иерархической структурой или пространственной организацией на наноуровне.

Другим интересным примером управления процессами самоорганизации является формирование графоэпитаксиальных структур, а также рост нанокристаллов в твердофазных нанореакторах. В этом случае направленный рост нанокристаллов происходит под влиянием внешнего пространственного ограничения (давления), создаваемого заданным рельефом поверхности подложки или же стенками нанопор. Сегодня использование темплатирующих агентов (или шаблонов) широко применяется для получения пространственно-упорядоченных наносистем различной размерности. При этом размер, форма, распределение и ориентация нанокристаллов в пространстве полностью задаются параметрами темплата.

4.4. Синтез наночастиц в аморфных матрицах

Практический опыт получения наночастиц в стеклах берет свое начало со времен Древнего Египта. Однако первая работа, в которой объяснялся механизм возникновения окраски в аморфных матрицах, появилась лишь 100 лет назад. Большое распространение получили стекла, допированные наночастицами полупроводников и широко используемые в качестве оптических фильтров. Их привлекательность обусловлена в первую очередь нелинейно оптическими свойствами, включая значительный резонансный эффект, зависимость положения края полосы поглощения от размера частиц, эффект удвоения частоты падающего излучения (генерация второй гармоники) и т.д.

Основным и наиболее простым методом синтеза наночастиц в аморфных матрицах является технология кристаллизации стекла. Известно, что процессы зародышеобразования и роста кристаллов в аморфной матрице зависят как от условий термообработки стекла, так и от его состава. Размер кристаллов можно регулировать, например, путем создания определенной концентрации зародышей термообработкой стекла при относительно низкой температуре с последующим отжигом для роста кристаллов при более высокой температуре. При этом следует учесть, что в процессе кристаллизации дисперсной фазы, имеющей состав, отличный от исходного, состав матрицы изменяется, и, соответственно, может изменяться диффузионная подвижность ионов, составляющих кристаллическую фазу: уменьшение коэффициентов диффузии должно способствовать торможению роста и образованию более мелких частиц дисперсной фазы, а увеличение – вести к формированию более крупных частиц.

Метод кристаллизации стекла был успешно использован для формирования наночастиц полупроводниковых, магнитных и каталитически активных материалов. В частности, рассматривалась возможность использования стекол, содержащих наночастицы высококоэрцитивных магнитных фаз (гексаферритов бария и стронция) в качестве среды для записи и хранения информации.

Однако весьма весомым недостатком этого метода оказывается невозможность получения наночастиц с достаточно узким распределением по размерам, что необходимо для проявления эффектов размерного квантования и применения таких наночастиц в высокотехнологичных устройствах. Прогресс в этом направлении неразрывно связан с возможностью контроля размера и формы частиц и их однородного, а желательно, и упорядоченного распределения. Решением проблемы является использование пористых материалов с упорядоченной структурой пор, таких, как мезопористый диоксид кремния и цеолиты, имеющих одномерные каналы или двумерные полости. В этом случае удастся получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением по размерам.

4.5. Синтез наночастиц в упорядоченных матрицах

Упорядоченные твердофазные матрицы (или твердофазные нанореакторы) обычно классифицируют в соответствии с размерностью присутствующих в них пор. В отличие от коллоидных нанореакторов (разд. 4.1.2.3), твердофазные нанореакторы представляют собой жесткий (обычно неорганический) каркас, не подверженный видоизменению и деформациям в процессе роста наноструктур. Рассмотрим последовательно синтез наночастиц в нуль-, одно- и двумерных нанореакторах.

4.5.1. Наночастицы в нульмерных нанореакторах

Нульмерными нанореакторами являются материалы, характеризующиеся открытой пористостью с упорядоченным расположением сферических пор. К числу таких материалов, в первую очередь, следует отнести цеолиты.

4.5.1.1. Цеолиты

Цеолиты – каркасные алюмосиликаты состава $M_x^i M_y^{ii} (Al_{x+2y} Si_z O_{2x+4y+2z}) \cdot nH_2O$, где M^i и M^{ii} – ионы щелочных или щелочноземельных металлов, находящиеся в полостях цеолита. Природные цеолиты включают около 30 минералов, а к настоящему моменту синтезировано и описано более 150 типов цеолитов. Трехмерная структура цеолитов состоит из тетраэдров TO_4 ($T = Si$ или Al), соединенных вершинами. В мостиковых группах $T-O-T$ использованы все валентные возможности атомов кислорода, поэтому в идеале концевые силанольные $-SiOH$ группы могут находиться только на поверхности кристалла цеолита. При замещении атомов кремния на трехзарядные ионы структура приобретает отрицательный заряд, который компенсируется противоионами (протонами или катионами одно- и двухзарядных металлов). В отличие от атомов каркаса, связанных между собой ковалентными связями, противоионы, находящиеся в каналах, связаны с матрицей только электростатически и могут обмениваться на другие в водных растворах. Таким образом, многие природные и синтетические цеолиты, а также подобные им материалы проявляют свойства катионообменников.

Изоморфное замещение атомов алюминия на атомы таких элементов, как B , Ga , Fe , Co , Ti , V в структуре и ионный обмен противоионов, содержащихся в порах, позволяют направленно изменять свойства цеолитов. Существует несколько основных факторов, обуславливающих возможность изоструктурного замещения:

- возможность замены зависит от соотношения радиусов атомов, причем с увеличением разности радиусов замена становится энергетически менее выгодной;
- как правило, больший по размеру атом заменяют меньшим, если при этом происходит уменьшение его координации, и наоборот;

- возможность замещения зависит от соотношения электроотрицательностей и потенциалов ионизации атомов;
- в процессе изоморфного замещения с сохранением координационного числа минимум свободной энергии достигается при относительном изменении радиуса замещающих атомов $\Delta r/r = 0,025 - 0,03$.

По сравнению с другими тектосиликатами цеолиты имеют более открытую структуру. Тетраздры TO_4 (первичные сборочные узлы) формируют кольца различных размеров, в результате соединения которых образуются более сложные структуры (вторичные сборочные узлы), причем различным типам цеолитов соответствуют определенные сочетания вторичных сборочных узлов. В отличие от других мостиковых групп, угол в группе Si-O-Si может изменяться в достаточно широких пределах – от 135° до 165° . Поэтому возможно существование кремниево-кислородных колец с различным количеством атомов. Для цеолитов с большим содержанием кремния более характерны кольца с 5 атомами кислорода, в которых угол Si-O-Si составляет около 145° . Цеолиты, богатые алюминием, а значит, имеющие в структуре большее количество связей Si-O-M , в основном содержат кольца, в состав которых входит 3 или 6 атомов кислорода. В структурах природных цеолитов наиболее часто встречаются кольца с 4 или 6 атомами кислорода, в то время как кольца, содержащие 3 и 5 атомов кислорода, более редки.

Классификация цеолитов представляет собой достаточно сложную проблему. Каждая индивидуальная структура описывается структурным кодом, содержащим только 3 заглавные латинские буквы – так называемый IZA-код, принятый IZA Structure Commission (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Эта кодировка применима как к алюмосиликатам, так и к некоторым другим соединениям, имеющим аналогичную структуру и содержащим атомы в тетраэдрическом окружении (Si, Al, P, Ga, Ge, V, Be и др.), независимо от типов атомов и их соотношений.

Ионообменные свойства цеолитов

Внедрение гетероатомов в структуру аморфного SiO_2 приводит к появлению отрицательного заряда, что вызывает усиление свойств группы Si-OH-M как кислоты Бренстеда. Существуют различные методы исследования кислотных свойств твердых веществ, с помощью которых можно получить информацию о силе и концентрации кислотных остатков. Наиболее детальную информацию дают методы, связанные с внедрением определенных молекул в исследуемый образец и исследованием взаимодействия этих молекул с поверхностью образца (например, адсорбция аммиака и пиридина).

Сила кислотных остатков по Бренстеду зависит как от природы составляющих их атомов, так и от пространственного окружения последних. Этот подход основан на теории электроотрицательности Сандерсона. Средняя электроотрицательность окружения OH-группы PpQqRr может быть оценена как среднее

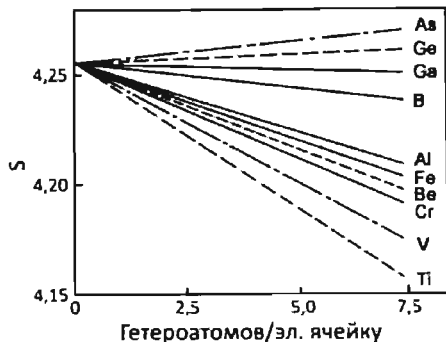


Рис. 4.45. Средняя электроотрицательность окружения ОН-группы в цеолитах в зависимости от природы внедренных в структуру атомов

геометрическое значений электроотрицательностей P, Q, R:

$$S = (S_{Pp} S_{Qq} S_{Rr})^{1/p+q+r}. \quad (4.18)$$

Предполагается, что для гомологичных серий цеолитов существует корреляция кислотных свойств и природы внедренных в структуру атомов (рис. 4.45).

При замещении атомов кремния в структуре SiO_2 происходит искажение угла Si-O-T , т.е. перераспределение атомов кислорода, которое приводит к увеличению ионности связи O-H .

Противоионы, находящиеся вне структуры цеолита, способны стабилизировать связь Si-O-T . Чем электроположительней катионы, тем лучше они стабилизируют структуру.

Использование цеолитов для синтеза нанокompозитов

Цеолиты и подобные им материалы широко используют как ионообменники, селективные адсорбенты, катализаторы и носители катализаторов. Применение цеолитов не ограничивается производством химических реактивов и топливной индустрией (рафинирование, крекинг, изомеризация, алкилирование и очистка нефтепродуктов). Так, цеолиты, содержащие Ga, являются эффективными катализаторами при синтезе ароматических соединений из низших алканов, причем в данном процессе наибольшую каталитическую активность проявляют частицы оксида галлия, находящиеся вне каркаса цеолита.

Перспективной областью применения цеолитов является получение нанокompозиционных материалов для последующего использования в катализе (изомеризация ароматических углеводородов, переработка газов NO и NO_2). В связи с этим наибольшее количество работ, посвященных синтезу наноматериалов на основе цеолитов, связано с получением наночастиц металлов 8-11 группы периодической системы. Основными матрицами для синтеза наночастиц из-за своей доступности и простоты синтеза являются цеолиты типов FAU, LTA, SOD, MOR и MFI (структуру цеолитов см. <http://www.iza-structure.org/>). Следует отметить, что они обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. Их структура устойчива в очень широком диапазоне температур, а количество катионов в порах определяется соотношением Al:Si , которое поддается контролю при синтезе. Это, в свою очередь, позволяет варьировать концентрацию реакционных центров в матрице. Кроме того, в силу открытой пористости цеолитов и высокой скорости диффузии газов в порах, химические реакции с участием интеркалированных катионов можно прово-

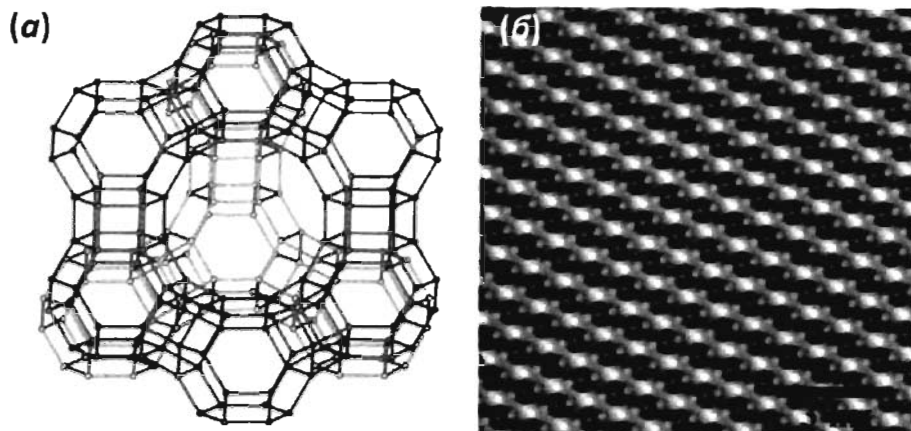


Рис. 4.46. Структура цеолита Y и усредненное изображение (ПЭМ) кристалла NaY вдоль направления [110]

дить при повышенных температурах (например, восстановление водородом) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакцию зону. Указанные свойства открывают широкие возможности химического дизайна нанокompозитных материалов на основе цеолитов.

Наибольшее распространение получили наноматериалы на основе Y цеолита (тип FAU). Структура Y цеолита состоит из вторичных сборочных узлов 6-6 (гексагональная призма), 6-2 (шестиугольник и квадрат с общим ребром), 6 и 4 (шестиугольник и квадрат) (рис. 4.46). Основным мотивом структуры цеолитов FAU можно выбрать усеченный кубом октаэдр – содалитовую ячейку или малую β -полость с внутренним диаметром 0,66 нм, имеющую четырехчленные (свободный диаметр менее 0,1 нм) и шестичленные (около 0,22 нм) кольца из T-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 T-атома, а атомы кислорода находятся между ними. Соединение кубооктаэдров через гексагональные призмы (диаметр полости 0,36 нм) из T-атомов образует цеолиты X и Y. Для них характерна кубическая сингония ($Fm\bar{3}m$) с параметрами решетки $a = 24,345 \text{ \AA}$. В структуре содержатся различные типы полостей: α -cage (*supercage*) – самая крупная полость, находящаяся в окружении 8 усеченных октаэдров; β -cage (*sodalite cage*) – полость, ограниченная усеченным октаэдром; γ -cage – гексагональная призма. Размер α -полости составляет 1,2 нм.

Основным методом получения нанокompозитных материалов на основе цеолитов является ионный обмен цеолитов в Na^+ , H^+ и NH_4^+ -формах на катионы металлов в водных растворах с последующим восстановлением металла водородом. Однако экспериментальные данные по синтезу нанокompозитов на основе Y-цеолитов (Cu/NaY , Au/NaY , $\text{Au-Fe}/\text{NaY}$, Pd/NaY , $\text{PЗЭ}/\text{NaY}$ и т.д.) этим методом показывают формирование достаточно крупных частиц (3 – 8 нм), значительно превышающих размеры α -полостей цеолита. Таким образом,

непосредственное внедрение катионов в матрицу цеолита не всегда приводит к формированию нанокompозита с упорядоченным расположением наночастиц. В качестве альтернативы был предложен метод внедрения комплексных катионов (например, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2]^{3+}$), разлагающихся с образованием нанокластеров в α -полостях цеолита.

Весьма интересен подход к получению кластеров в полостях цеолитов структурного типа FAU, основанный на внедрении гидрофобных соединений. Основанием для такого подхода является возможность гомогенного внедрения неполярных молекул в структуру дегидратированного цеолита, так как отсутствие внутренних терминальных OH-групп на стенках полостей делает поверхность пор близкой к гидрофобной. Так, восстановление композита пентакарбонил железа/ γ -цеолит приводит к формированию суперпарамагнитных кластеров железа (по данным мессбауэровской спектроскопии, более 90% железа находится в металлическом состоянии), обладающих температурами блокировки 10–20 К, что соответствует размеру частиц от 1,5 до 2,0 нм (см. разд. 3.3.2). При этом образование кластеров происходит в порах γ -цеолита и не влияет на его структуру (рис. 4.47). Окисление композита $\text{Fe}(\text{CO})_5/\gamma$ позволяет получить кластеры оксида железа Fe_6O_n , расположенные в β -полостях (рис. 4.47а), причем на одну элементарную ячейку цеолита приходится 76 единиц $\text{FeO}_{1,5}$. Атомы железа формируют октаэдр, а расстояние между ними составляет $3,6 \pm 0,15 \text{ \AA}$.

Следует отметить, что исследования формирования наночастиц в цеолитах не ограничиваются матрицами структурного типа FAU. Немало работ посвящено получению нанокompозитов в цеолитах структурного типа MFI (цеолиты ZSM, MAS и т.д.), обладающих упорядоченной системой каналов с гексагональной упаковкой диаметром 0,54–0,56 нм. Наночастицы металлов в каналах MFI-цеолитов обычно получают ионным обменом цеолита в H^+ -форме на металлы или комплексы металлов с последующим мягким восстановлением в

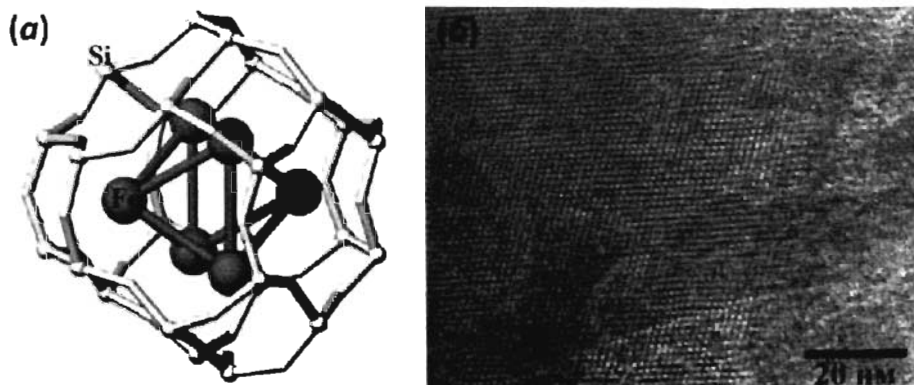


Рис. 4.47. Схематическое представление кластера в β -полости (а) и ПЭМ кластеров железа в матрице γ цеолита (б)

токе водорода. При восстановлении металла в матрице таких цеолитов следовало бы ожидать формирования анизотропных наночастиц, однако в связи с малым размером каналов и, соответственно, сложностью исследования композитов значительных успехов в этом направлении достигнуто не было. Нередко введение наночастиц металлов значительно улучшает каталитические свойства цеолитов, в связи с чем основное число работ, представленных в литературе, посвящено именно каталитической активности композитов, тогда как распределение частиц по размерам и их анизотропию обычно не исследуют.

Достаточно перспективными оказались попытки получения функциональных оптических материалов на основе наночастиц бинарных соединений в матрице цеолита. Использование цеолита позволило совместить свойства свободных наночастиц с твердофазностью матрицы. Например, в литературе описаны методики синтеза нанокомпозитов CdS/MOR, NiS/Y, $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{S}/\text{Y}$. Кроме того, цеолиты активно используют и в качестве матрицы для люминесцентных центров и люминесцентных наночастиц (например, EuF_3). В последнее время появились работы по синтезу наночастиц интерметаллидов.

Тем не менее, основной проблемой создания нанокомпозитов на основе цеолитов является сложность изучения распределения наночастиц в матрице методами прямого наблюдения, такими, как просвечивающая электронная микроскопия. В связи с этим большее распространение получили матрицы, обладающие упорядоченной пористой структурой с размером пор от 2 до 50 нм. К числу таких матриц относятся мезопористые молекулярные сита и пористый оксид алюминия.

4.5.2. Наночастицы в одномерных нанореакторах

Круг материалов, которые могут быть использованы в качестве одномерных твердотельных нанореакторов, невелик. Он включает углеродные нанотрубки, пористый кремний, цеолиты типа MFI, мезопористые молекулярные сита и пористые структуры на основе оксида алюминия. К сожалению, массивы углеродных нанотрубок и пористый кремний не обладают пространственным упорядочением, а использование цеолитов, несмотря на высокую упорядоченность, затруднено. В связи с этим в дальнейшем мы остановимся на рассмотрении одномерных нанореакторов на основе мезопористых оксидных матриц.

4.5.2.1. Мезопористые молекулярные сита

Мезопористые молекулярные сита были открыты исследователями американской компании Mobil Research and Development Corporation в 1992 году. Им удалось синтезировать семейство сит на основе диоксида кремния (M41S), обладающих однородным и высокоупорядоченным распределением пор строго контролируемого

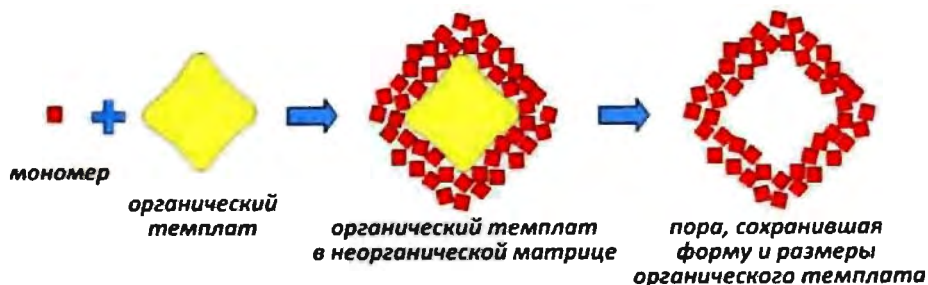


Рис. 4.48. Схема темплатного синтеза

размера в интервале от 2 до 10 нм и чрезвычайно высокой удельной поверхностью (~1000 м²/г). Эти свойства сделали мезопористые материалы центром пристального внимания и предметом исследования многих научных групп.

Наиболее распространенным методом синтеза мезопористого SiO₂ является темплатный метод. Темплат, или шаблон, служит центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. Удаление темплата приводит к образованию полости, повторяющей форму и размер органического шаблона. Точность «отпечатка» после удаления шаблона зависит от нескольких факторов: природы взаимодействия «шаблон - матрица», способности матрицы принимать очертания шаблона, относительных размеров шаблона и структурных единиц матрицы. Схема темплатного синтеза изображена на рис. 4.48.

Первая документальная демонстрация «темплатного синтеза» была приведена в 1949 году для гелеобразования тетраэтоксисилана (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) в присутствии индикатора метилоранжа с образованием силиката, способного к селективной адсорбции метилоранжа. С тех пор этот довольно простой и элегантный с химической точки зрения метод широко применялся для синтеза большого числа органических и неорганических материалов.

Синтез мезопористых фаз

Мезопористый диоксид кремния получают поликонденсацией источника кремния в присутствии темплата, в качестве которого могут выступать различные молекулы. К числу параметров, влияющих на процесс гелеобразования, относятся pH раствора, концентрации темплата и источника кремния, температура, тип катализа и т.д. Особое значение придают pH среды, а точнее, ζ-потенциалу, характеризующему электростатическое взаимодействие между коллоидными частицами и определяющему структуру продуктов поликонденсации. Например, в случае кислотного катализа лимитирующей является стадия гидролиза TEOS, в то время как конденсация протекает относительно быстро. Это приводит к формированию слаборазветвленных частиц золя.

Возможны также различные виды связывания «темплат-матрица». Так, образцы M41S были получены с использованием нековалентно связанных органических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Взаимодействие «темплат-матрица» в этом случае осуществляется за счет электростатических сил, водородных связей или сил Ван-дер-Ваальса. При синтезе M41S в качестве темплата, как правило, используют бромид цетилтриметиламмония ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, СТАВ). Бифункциональные молекулы этого вещества амфифильны, т. е. содержат гидрофильную головную группу и гидрофобный «хвост». В силу этого в водном растворе образуются мицеллы, в которых гидрофильные головные группы создают внешнюю поверхность, а гидрофобные «хвосты» обращены к центру. Степень мицеллизации и форма мицелл зависят от концентрации ПАВ. При высоких концентрациях ПАВ происходит агрегация мицелл с образованием жидкокристаллических фаз, структура которых зависит от температуры и концентрации раствора. На рис. 4.49 приведена фазовая диаграмма системы «вода – СТАВ».

В качестве источников кремния, как правило, используют тетраметоксисилан или тетраэтоксисилан, реже – силикат натрия. Реакционную смесь, содержащую водный раствор ПАВ, TEOS, кислоту или щёлочь, как правило, термостатируют в течение нескольких часов при температуре $80^\circ C$. При этом в результате гидролиза тетраэтоксисилана вокруг мицелл ПАВ происходит образование мезопористого диоксида кремния. Типы мезопористых фаз, полученных этим методом (табл. 4.3), зависят от концентрации ПАВ и температуры (рис. 4.50).

Альтернативным методом получения мезопористого диоксида кремния является гидротермальный синтез. Реакционную смесь, содержащую водный раствор ПАВ и аморфный диоксид кремния, подвергают гидротермальной обработке при температуре порядка $150^\circ C$ в течение продолжительного времени. В результате происходит растворение диоксида кремния и перестройка его структуры, сопровождающаяся образованием мезофазы вокруг мицелл ПАВ.

Оба описанных выше метода приводят к образованию мезопористого диоксида кремния при использовании как кислотного, так и щелочного катализа. Практически всегда при синтезе MCM-41 содержание ПАВ в исходном растворе ниже пороговой концентрации мицеллообразования (см. рис. 4.49), т. е. до введения источника SiO_2 в растворе отсутствует жидкокристаллическая фаза,

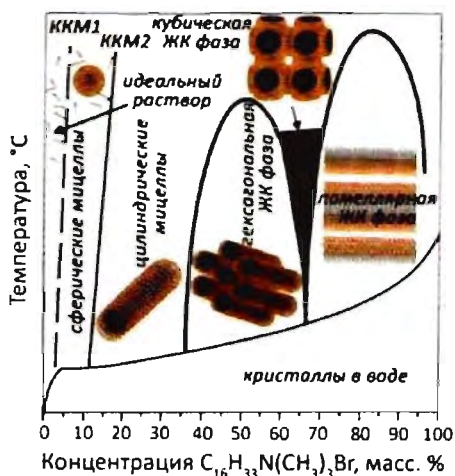


Рис. 4.49. Схематическая фазовая диаграмма $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ в воде

Таблица 4.3. Типы мезопористых фаз, получаемых темплатным методом

Обозначение фазы мезопористого SiO ₂	Темплат	Структура пор	Диаметр пор, нм
MCM-41	C _n H _{2n+1} N(CH ₃) ₃ anion, n = 6 – 22, anion=Hal, OH-	Гексагональная	2 – 10
MCM-48	C _n H _{2n+1} N(CH ₃) ₃ anion, n = 6 – 22, anion=Hal, OH-	Кубическая	2 – 5
MCM-50	C _n H _{2n+1} N(CH ₃) ₃ anion, n = 6 – 22, anion=Hal, OH-	Ламеллярная	4
SBA-15	гриблосополимеры	Гексагональная	5 – 30
MSU-n	H ₂ N(CH ₂) _n NH ₂ , n = 12–22	Ламеллярная нерархическая	4 – 6
MAS-5	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	Гексагональная	3

а образование мезопористых продуктов означает, что SiO₂ и ПАВ совместно организуются в органо-неорганическую жидкокристаллическую фазу в ходе реакции. Считается, что при использовании заряженных ПАВ начальной стадией является ионный обмен ПАВ с многозарядными олигомерными силикат-ионами. Силикат-ионы полидентатны и могут связывать несколько молекул ПАВ, экранируя силы отталкивания между головными группами внутри агрегата, что позволяет ему увеличиваться в размере. Такой тип влияния хорошо подтвержден в простых системах «ПАВ–вода». Так, при добавлении электролитов к растворам СТАВ наблюдается переход от сферических к цилиндрическим мицеллам. Таким образом, взаимодействие мицелл ПАВ с силикатными полианионами приводит к образованию инкапсулированных в силикат мицеллярных стержней, которые затем самопроизвольно выстраиваются в гексагональную структуру.

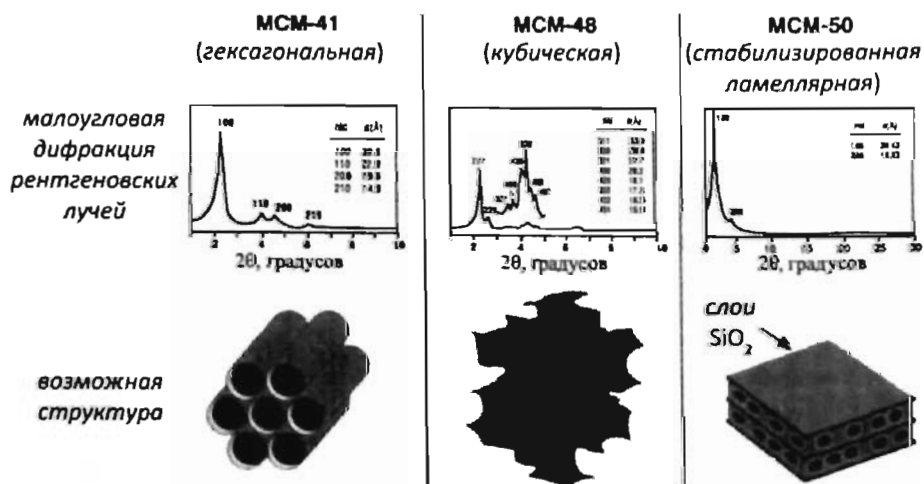


Рис. 4.50. Возможные структуры MCM-фаз

Надо отметить, что этот механизм не реализуется при использовании в качестве темплата нейтральных ПАВ. Последние имеют гораздо большую склонность к образованию агрегатов в воде, чем заряженные ПАВ (критическая концентрация мицеллообразования ККМ1 заряженных ПАВ приблизительно на 2 порядка выше для одинакового числа атомов углерода в алкильной цепи, см. рис. 4.49). Сильная склонность нейтральных ПАВ к агрегации в сочетании с межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей достаточна, чтобы привести к образованию мезофаз.

Способы контроля размера пор

Диаметр пор мезопористых фаз можно контролировать при синтезе путем варьирования типа используемых реагентов и условий синтеза (рис. 4.51). Высушивание гелей приводит к незначительному сжатию пор и, таким образом, мало влияет на их размеры, однако сильно сказывается на структуре самого геля. Метод и условия, осуществляемые при удалении темплата, влияют на конечный размер пор, но не на их взаимное расположение. Достаточно точный контроль диаметра пор в системе SiO_2 -ПАВ обеспечивается изменением длины неполярного «хвоста» ПАВ. В серии $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{TMAVg}$, $n=8,10,12,14,16,18$, размер пор синтезируемого продукта увеличивался на $\approx 0,45$ нм при $\Delta n=2$ (рис. 4.52). Другим способом изменения размера пор является введение в систему неполярного органического растворителя (например, триметилбензола), который переходит в гидрофобную часть мицелл и приводит к увеличению их диаметра (рис. 4.52в, г). Тип взаимодействия темплат–матрица влияет на толщину стенок SiO_2 . Силикатные мезофазы, приготовленные из нейтральных аминов, имеют более толстые стенки пор ($\geq 1,7$ нм), чем мезофазы, синтезированные из ионных ПАВ (0,8 – 1,3 нм). В случае нейтральных ПАВ отсутствует сильное электростатическое взаимодействие, что, по-видимому, благоприятствует дальнейшему упорядочению и приводит к получению продукта с более толстыми стенками.

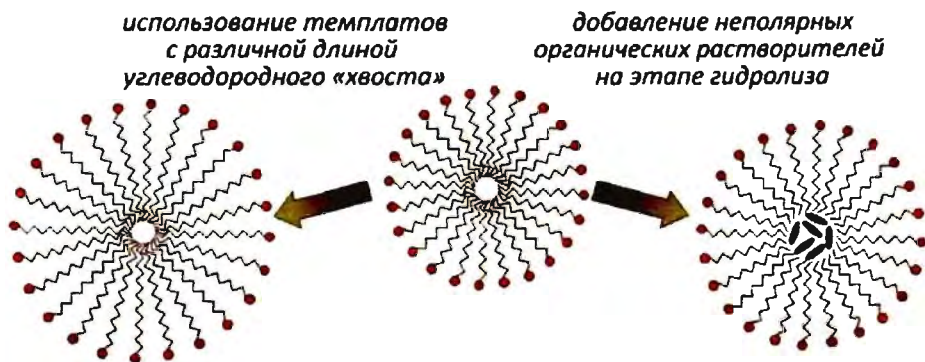


Рис. 4.51. Схема варьирования диаметра мицелл темплата за счет изменения длины углеводородного «хвоста» и введения неполярного органического растворителя в гидрофобную часть мицелл

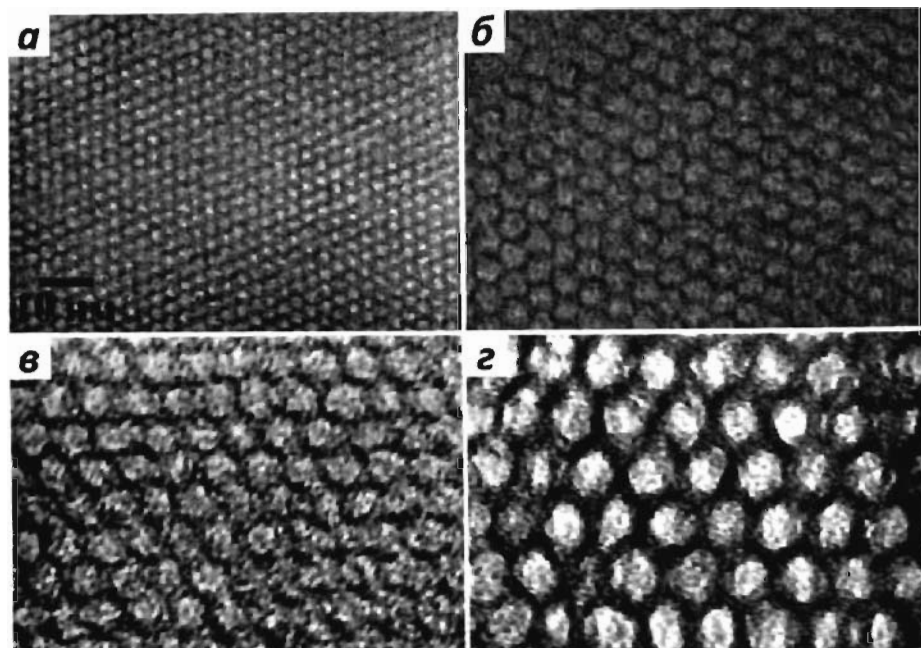


Рис. 4.52. Микрофотографии мезопористых молекулярных сит, полученных с использованием различных темплатов.

а) $d=20\text{\AA}$, темплат C12TMABr;
 б) $d=40\text{\AA}$, темплат C16TMABr;

в) $d=65\text{\AA}$, темплат C16TMABr + триметилбензол;
 г) $d=100\text{\AA}$, темплат C16TMABr + триметилбензол

Использование мезопористого SiO_2 для синтеза нанокмппозитов

Область применения мезопористых фаз и материалов на их основе очень обширна, что обусловлено наличием уникальных свойств, таких, как высокая величина удельной поверхности, упорядоченная система мезопор, однородное распределение пор по размерам, высокая скорость диффузии газов в объем материала и т.д. Мезопористые фазы находят применение в качестве

- катализаторов и носителей катализаторов;
- матриц для проводящих полианилиновых и углеродных волокон;
- миниатюрных реакторов для окислительно-восстановительных реакций;
- селективных мембран;
- адсорбентов с высокой площадью поверхности;
- стандартных пористых образцов.

По структурным параметрам наноструктуры, синтезируемые внутри цилиндрических пор, подразделяют на нитевидные наночастицы, объемные наночастицы и нанотрубки (рис. 4.53), а методы их синтеза – на две группы. Первый подход основан на пропитке пористого материала солями металла с последующей химической модификацией композита. Однако, согласно подавляющему

большинству экспериментальных работ по синтезу наночастиц в мезопористых матрицах (Ag/MCM-41, Au/MCM-41, Pd/MCM-41, Fe/MCM-41, Ag/MCM-48, Cu/MCM-48 и др.) размер наночастиц, получаемых с использованием данного метода (~10 нм), значительно превышает диаметр пор (~3 нм), т.е. происходит образование частиц вне пористой

структуры. Обычно это связывают с высокой подвижностью катионов по силанольным группам (плотность которых в мезопористом оксиде кремния составляет ~8 OH-/nm²), что приводит к выходу металла на поверхность частиц SiO₂.

Вторая группа методов основана на модификации мезопористого диоксида кремния сложными комплексами металлов (в частности, комплексами, образующими химическую связь с атомами кремния или кислорода). Само внедрение комплекса можно осуществлять через газовую фазу путем пропитки или электрохимически. Так, внедрением гексафторацетилацетоната палладия, Pd(F₃CCOCH₂COCF₃)₂, через газовую фазу удалось получить нитевидные частицы палладия диаметром ~3 нм и длиной более 100 нм. Однако в связи с блокировкой пор осаждаемыми наночастицами этот метод приводит лишь к частичному (и, следовательно, неоднородному) заполнению пористой структуры. Увеличить количество внедряемого вещества и добиться более полного заполнения мезопористой структуры нитевидными наночастицами удастся при высоких давлениях газов. Например, разложение Ge₂H₆ в каналах мезопористого диоксида кремния при давлении ~40 атм. позволило получить нанокомпозит, содержащий до 20 % металла. Однако увеличение давления газа не решает проблему неоднородности образцов (в данном случае происходит неполное заполнение мезопор в направлении, параллельном направлению длинной оси пористой структуры), что приводит к неоднородным характеристикам композита по его объему, а следовательно, ограничивает его применимость в технологии. Тем не менее, использование такого подхода с последующим растворением матрицы позволяет получать наноструктуры, характеризующиеся высокими параметрами анизотропии.

Увеличить однородность нанокомпозитов можно снижением подвижности атомов металла или металлсодержащих комплексов. Например, внедрение силоферроценофана ((C₅H₄)₂FeSiMe₂, рис. 4.54) в каналы мезопористого диоксида кремния с последующей полимеризацией привело к гомогенному распределению атомов железа в пористой структуре матрицы. Полимеризация силоферроценофана с образованием химической связи с атомами кислорода мезопористого диоксида кремния позволяет «закрепить» молекулы комплекса внутри каналов MCM-41. Последующий пиролиз таких композитов в токе азота при 900 °C создает нитевидные частицы железа в матрице диоксида кремния (рис. 4.54).



Рис. 4.53. Наноструктуры, синтезированные внутри цилиндрических пор

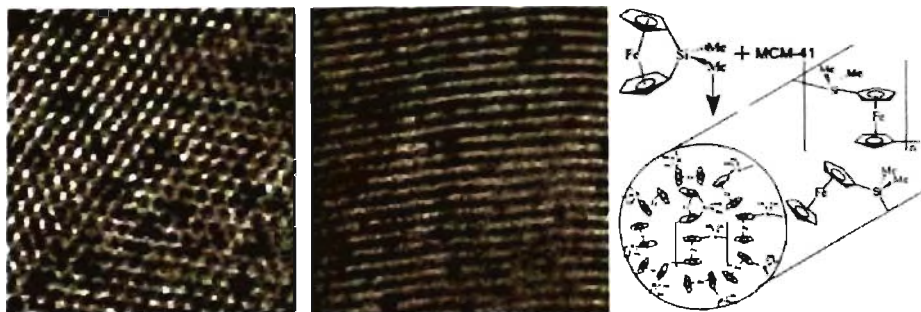


Рис. 4.54. Микрофотографии (поперечный и продольный срезы) и схема получения нитевидных частиц железа в матрице MCM-41 с использованием $(C_2H_5)_2FeSiMe_2$

Однако и в данном случае негетомогенность внедрения комплекса не позволяет получать пространственно-упорядоченные структуры.

Альтернативным подходом к синтезу нанокомпозитов с однородным распределением активной фазы является пропитка мезопористых матриц концентрированными растворами комплексов металлов или расплавами легкоплавких соединений (например, ацетилацетонатами или карбонилами металлов). Однако термическое разложение комплексов обычно ведет к выходу металла на поверхность в связи с низкой вязкостью комплексов и отсутствием связывания между молекулами комплекса и стенками мезопор. Увеличить вязкость интеркалированной фазы можно путем внедрения металлосодержащих молекул в гидрофобную часть жидкокристаллической мицеллы темплат в матрице мезопористого диоксида кремния (рис. 4.55). При этом необходимо учитывать, что внедряемый комплекс должен быть неполярным и разлагаться при достаточно низких температурах в условиях незначительной агрегации наночастиц. Такими комплексами могут быть карбонилы металлов. Так, введение $Fe(CO)_5$ и $Co_2(CO)_8$ в гидрофобную часть мицелл СТАВ с последующим УФ-облучением в вакууме для формирования поликарбониллов и уменьшения подвижности атомов позволило получить однородное распределение атомов металла в мезопорах. Дальнейшая кристаллизация металлов (отжиг в токе водорода при температурах 300–400 °С) приводила к образованию нанонитей в объеме мезопористого диоксида кремния (рис. 4.56).



Рис. 4.55. Схема синтеза одномерных наночастиц железа в матрице мезопористого SiO_2

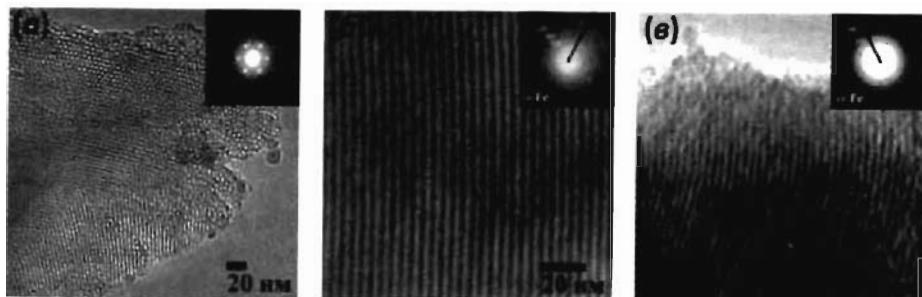


Рис. 4.56. Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция нанокompозитов Fe/SiO₂, полученных кристаллизацией при 350 °C (а), 375 °C (б) и 400 °C (в)

Увеличение температуры отжига нанокompозитов вплоть до 375 °C приводит к более полной кристаллизации и, следовательно, росту нанонитей в длину (рис. 4.56б). Максимальный параметр анизотропии нитей железа, рассчитанный с использованием температурной зависимости магнитной восприимчивости и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, составил более 40 нм при диаметре нити ~1 нм. Следует отметить, что нити, хорошо заметные на рис. 4.56б, распадаются на более мелкие фрагменты после восстановления при 400 °C (рис. 4.56в). Аналогичная картина наблюдалась при исследовании термической устойчивости свободных нитевидных кристаллов Pd ($T_{пл} = 1556$ °C), синтезированных в порах мезопористого SiO₂ (рис. 4.57). Было показано, что нанонити палладия распадаются на отдельные капли уже при температуре порядка 200 °C, что связано с резким понижением температуры плавления нанокристаллического образца. Таким образом, распад наночастиц железа в матрице мезопористого диоксида кремния также скорее всего связан с плавлением нанокристаллов железа, температура плавления которого (1539 °C) близка к температуре плавления Pd.

Однако несоответствие между плотностями металлов и карбониллов металлов приводит к максимально достижимому соотношению SiO₂:Me ≈ 4:1. Следует отметить, что реальное содержание металлов в образцах оказывается несколько ниже, что связано с присутствием темплат в объеме мезопор. Теоретическая оценка диаметра нитевидных частиц железа (плотность 7870 кг/м³) для



Рис. 4.57. Плавление нитевидных кристаллов Pd, синтезированных в порах мезопористого SiO₂

экспериментального соотношения $\text{SiO}_2:\text{Fe} = 9:1$ приводит к значению $\sim 0,7$ нм. Несоответствие между полученным значением и внутренним диаметром поры, очевидно, обусловлено образованием системы частиц малого диаметра (~ 1 нм), формируемых на стенках пор (в данном случае неоднородность возникает в направлении, перпендикулярном направлению длинной оси пористой структуры). Тем не менее, в связи с непосредственным контактом наночастиц в поре и соответственно наличием обменных взаимодействий между ними (что было обнаружено исследованием магнитных характеристик нанокомпозитов) такую систему можно рассматривать как единую наноструктуру. В целом применение такого подхода позволило добиться не только образования индивидных наночастиц в порах мезопористого диоксида кремния, но и их однородного распределения.

Аналогичный подход, основанный на гидрофобизации внутренней поверхности пор матрицы диоксида кремния этилендиаминовыми группами, был реализован при синтезе наночастиц оксида цинка. Наночастицы ZnO получали адсорбцией катионов Zn^{+2} на поверхности модифицированной N-[3-(триметоксисилил)пропилэтилен]диамином пористой структуры с последующим отжигом на воздухе при температуре 600°C . Интерес к наночастицам ZnO обусловлен, в первую очередь, возможностью использования последнего для создания элементов коротковолновых электрооптических приборов. В принципе функциональные группы, привитые к поверхности диоксида кремния, могут быть связаны как с внутренней, так и с внешней поверхностью образца, что привело бы к формированию более крупных частиц на поверхности. Однако, поскольку наибольшую часть поверхности мезопористого диоксида кремния составляет внутренняя поверхность пор, то реакция катионов металла с функциональными группами в большей степени происходит именно внутри пористой структуры (рис. 4.58). Содержание оксида цинка в таких образцах достигает 9 масс. %.

Спектры поглощения нанокомпозитов ZnO/SiO_2 показали смещение края полосы поглощения наночастиц ZnO в коротковолновую область (290 нм), в то

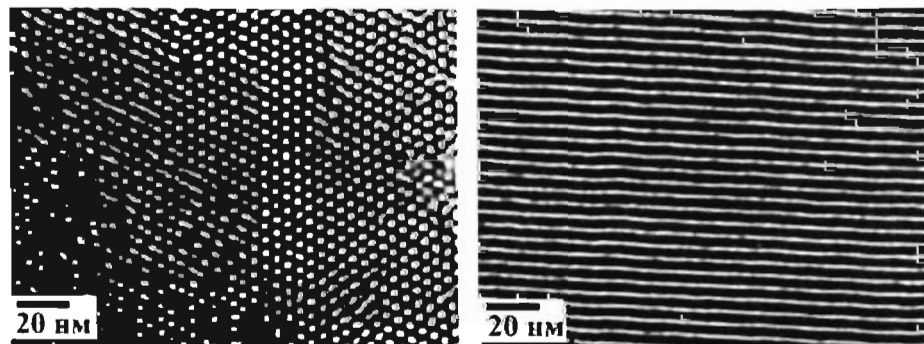


Рис. 4.58. Микрофотографии (поперечный и продольный срезы) нанокомпозитов ZnO/SiO_2 на основе мезопористого оксида кремния

время как для макрокристаллического ZnO он находится при 370 нм (3.1 эВ). Значительный «синий сдвиг» вызван увеличением ширины запрещенной зоны, что, в свою очередь, является проявлением эффекта размерного квантования.

Описанные методы синтеза наночастиц могут быть легко расширены для получения нанонитей других химических соединений, включая частицы благородных металлов, никеля, меди, оксидов многих переходных элементов и т.д.

В последнее время широкое распространение получил метод внедрения химических соединений в мезопоры из сверхкритических растворов или расплавов солей. Таким образом удавалось достичь практически полного заполнения каналов молекулярных сит интеркалируемым веществом. Например, так были получены анизотропные наноструктуры Pb, CuI, CuCl, AgI, Fe₂O₃ в матрице мезопористого диоксида кремния. Основными ограничениями, накладываемыми на этот метод, являются необходимость полной дегазации пористой среды, предваряющей синтез, низкие значения коэффициента поверхностного натяжения внедряемого компонента и использование мезопористых матриц с достаточно большим диаметром мезопор.

Следует также выделить подход к получению наноструктур сложных соединений химическим взаимодействием растворов нескольких компонентов в каналах мезопористых матриц. Примером может служить получение наночастиц CdSe в порах пропиткой MCM-41 раствором, содержащим (CH₃)₂Cd и трибутилфосфинселен (TBPSe, (C₄H₉)₃PSe), с последующим нагреванием до 325 °С в триоктилфосфиноксиде ((C₈H₁₇)₃PO). В результате наночастицы CdSe размером 3–5 нм формировались внутри пористой структуры MCM-41.

Использование пленок мезопористого SiO₂ для синтеза наноматериалов

Особый интерес представляет синтез одномерных наночастиц на основе пленок мезопористого диоксида кремния, в частности, магнитных наноконпозигов для изготовления запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи информации.

В настоящее время наиболее перспективными магнитными материалами для устройств хранения информации считаются пространственно-упорядоченные наноразмерные структуры. Однако ферромагнитные наносистемы зачастую обладают малыми значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Одним из вариантов решения настоящей проблемы является получение анизотропных наночастиц (см. раздел 3.2 и 6.4). Другим важным требованием к магнитным материалам на основе наноструктур является условие жесткого “закрепления” намагниченных наночастиц в некоторой матрице для предотвращения их перемещения, что может быть легко реализовано синтезом магнитных наночастиц в твердотельных нанореакторах.

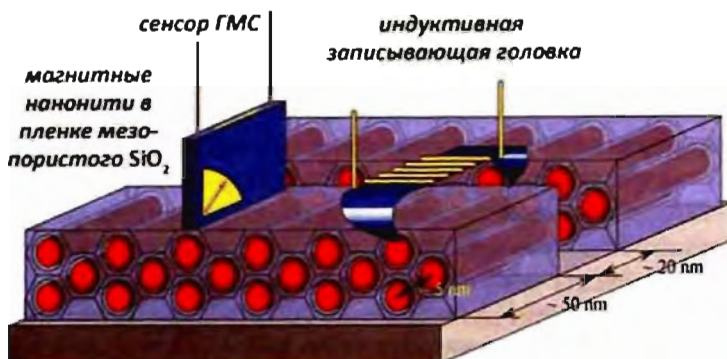


Рис. 4.59. Схема реализации запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи информации на основе магнитных нанонитей в матрице мезопористого диоксида кремния

Кроме того, использование данного приема предотвращает агрегацию наночастиц и защищает их от внешних воздействий, что, в отличие от металлических сплавов, используемых в настоящее время в средах записи информации, позволяет обойтись без защитного слоя на магнитном носителе информации и тем самым повысить разрешающую способность считывающей головки.

Возможность реализации систем со строго упорядоченным расположением анизотропных магнитных наноструктур определяет перспективы использования магнитных нанокомпозитов на основе пленок мезопористого SiO_2 в качестве запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи. Известно, что мезопористый SiO_2 образует эпитаксиальные пленки на ряде подложек (например, на $\text{Si}(110)$ или SiC). В таком случае при введении магнитного материала (например, железа или кобальта) в объем пор можно сформировать упорядоченную систему магнитных наночастиц диаметром в несколько нанометров и длиной порядка сотен нанометров, зафиксированных в диамагнитной матрице (рис. 4.59). При этом размер наночастиц может составлять всего 20–100 нм в длину при диаметре ~ 2 нм, причем магнитные частицы оказываются изолированы друг от друга стенками диоксида кремния, а следовательно, обменные и магнитно-дипольные взаимодействия между ними должны быть достаточно малы (см. раздел 3.2). Другим положительным моментом является высокая геометрическая анизотропия нитей, которая позволяет стабилизировать магнитный момент отдельной частицы и увеличить коэрцитивную силу. Следует отметить и еще одно преимущество – система магнитных частиц в мезопористом диоксиде кремния повторяет размеры, форму и расположение пор, т.е. является пространственно-упорядоченной, что позволяет точно позиционировать считывающую головку (в качестве которой может быть использована игла магнитно-силового микроскопа) при считывании и записи информации.

Использование мезопористых алюмосиликатов для синтеза наноматериалов

Перспективной матрицей для получения нанокомпозитов являются пространственно-упорядоченные мезопористые материалы на основе диоксида кремния, в структуре которых часть атомов кремния замещена атомами других элементов в степенях окисления +3 или +5. Так, по аналогии с большинством цеолитов, частичное замещение Si на Al в структуре создает отрицательный заряд, пропорциональный количеству введенного алюминия. В качестве положительно заряженных противоионов, расположенных внутри пор, могут выступать катионы переходных металлов, количество которых контролируют, изменяя содержание алюминия в матрице. Восстановление такого композита позволяет получать нанокомпозиты с известным содержанием металлической фазы в алюмосиликатной матрице. При практической реализации этого метода основной проблемой является различие в скоростях гидролиза источников кремния и алюминия, что приводит к формированию полигидрохсокомплексов алюминия, которые блокируют поры и препятствуют внедрению активной фазы. В связи с этим увеличение общего содержания алюминия в матрицах сопровождается разупорядочением пористой структуры и формированием частиц алюмосиликата меньшего размера.

Эксперименты по использованию мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия для синтеза нанонитей металлов показали, что отрицательный заряд матрицы алюмосиликата, обусловленный частичным замещением атомов кремния на алюминий в структуре аморфного мезопористого оксида кремния, позволяет интеркалировать различные количества противоионов и, следовательно, контролировать содержание наночастиц в композитах. Однако, как оказалось, морфология образующихся наночастиц сильно зависит от соотношения Si:Al в алюмосиликатных матрицах. В случае алюмосиликатных матриц с небольшим количеством алюминия (< 10 мол. %) удалось получить нанокомпозиты, содержащие нитевидные частицы серебра, тогда как увеличение содержания алюминия приводило к формированию не только нанонитей, но и сферических частиц размером 3–10 нм на поверхности частиц алюмосиликата (рис. 4.60).

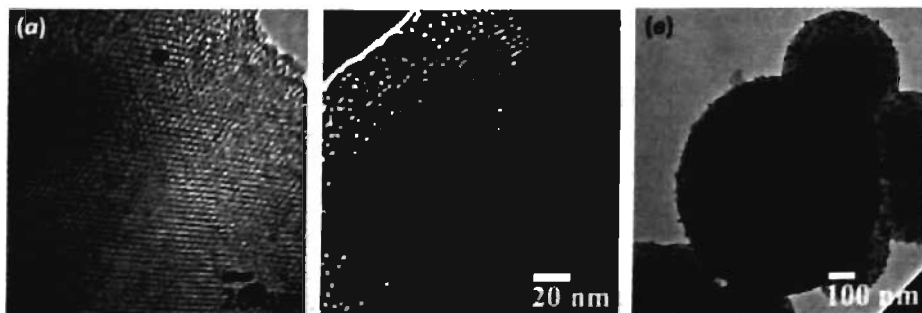


Рис. 4.60. Микрофотографии нанокомпозитов $\text{Ag/Si}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_{2-2x}$ с $x = 0,07$ (а), $x = 0,15$ (б) и $x = 0,33$ (в)

4.5.2.2. Пористый оксид алюминия

Пленки пористого оксида алюминия, полученные анодным окислением, интенсивно изучаются в связи с возможностью их использования в качестве шаблонов при формировании нанокомпозитов. Структура таких пленок может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой (рис. 4.61). При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр, равно как и расстояние между соседними порами, можно варьировать в широких пределах. Технология получения пористого оксида алюминия и использование анодированного алюминия в качестве защитных оксидных покрытий имеет долгую историю, однако фундаментальные исследования процессов самоорганизации наноструктур в матрице пористого оксида алюминия начались значительно позже – около 10 лет назад.

Недавний всплеск интереса к исследованию пористого оксида алюминия связан с открытием Х. Масуда и К. Фукуда (H. Masuda, K. Fukuda), которые в 1995 году продемонстрировали возможность получения пленок оксида алюминия с самоупорядоченной пористой структурой путем двухстадийного анодного окисления. Это открытие совершило прорыв в технологии получения пористых структур с чрезвычайно узким распределением пор по размерам и высокими значениями геометрической анизотропии.

Уникальная пористая структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) возможно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве

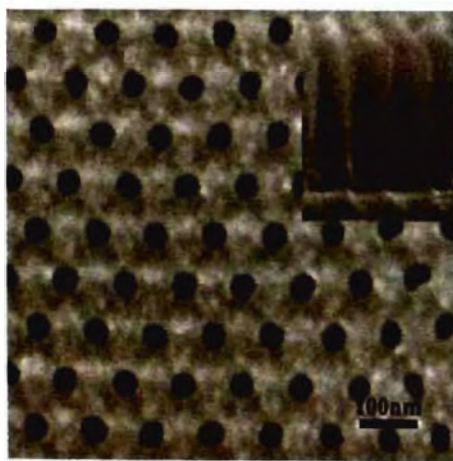


Рис. 4.61. Структура пленок пористого оксида алюминия, полученного методом двухстадийного анодного окисления

неорганических мембран, темплата при синтезе нанонитей или нанотрубок с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией, а также 2-D фотонных кристаллов. Последние достижения наносборки с использованием пористого оксида алюминия включают применение наноматериалов на его основе в качестве магнитных устройств хранения информации с высокой плотностью записи, а также функциональных наносистем, демонстрирующих эффекты размерного квантования, высокочувствительных химических сенсоров, электронных устройств нанометровых размеров и биохимических мембран.

Синтез пористого оксида алюминия

Процессы анодного окисления алюминия и его сплавов в кислых электролитах изучаются уже около ста лет и широко используются в производстве (первый патент по использованию анодных покрытий для защиты алюминия от коррозии появился в 1923 г.). Особенности строения ячейки пористого оксида алюминия и зависимость размера ячейки от напряжения стали известны намного позже – в 1953 году. С тех пор неоднократно делались попытки определить механизм образования мезопор в ходе электролитического растворения. Тем не менее природа процесса самоорганизации мезопор до сих пор однозначно не установлена. Г.Е. Томпсон (G.E. Thompson, 1978 г.) обсуждал влияние нескольких процессов, включая рост оксида алюминия на границе раздела между алюминием и оксидом алюминия, связанный с переносом ионов Al^{3+} , OH^- и O^{2-} с внутренней стороны оксидной пленки, а также растворение и осаждение оксида алюминия на границе раздела между оксидной пленкой и раствором. О. Джессенски (O. Jessensky, 1998 г.) утверждал, что морфология и условия образования гексагонально упорядоченной структуры пор в случае анодного окисления в щавелевой и серной кислотах определяются зависимостью коэффициента объемного расширения от напряжения, а также скоростью образования оксида. К. Нилш (K. Nielsch, 2002 г.) предположил, что для самоорганизации структуры необходима 10 % пористость материала, независимо от прочих условий анодирования (т.е. возможно получение упорядоченной структуры пор в оксиде алюминия с любым размером ячейки, если приложенное напряжение и уровень pH электролита позволяют получать пленки, обладающие 10% пористостью). В настоящее время важнейшим фактором формирования упорядоченной пористой структуры считают степень объемного расширения алюминия (объемный коэффициент

расширения $\xi = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}}$), обусловленную

разностью плотностей оксида алюминия ($\sim 3900 \text{ кг/м}^3$) и металлического алюминия (2698 кг/м^3) и тензором напряжений на границе раздела Al/Al_2O_3 (рис. 4.62). Так как объем образуемого оксида значительно превышает объем чистого алюминия, а электрохимическое окисление происходит лишь в тонком слое на границе «оксидная пленка – металл», в случае максимального расширения ($\xi_{\text{max}} \sim 2$) поры не образуются. При уменьшении ξ до $\sim \sqrt[3]{\xi_{\text{max}}}$ образование

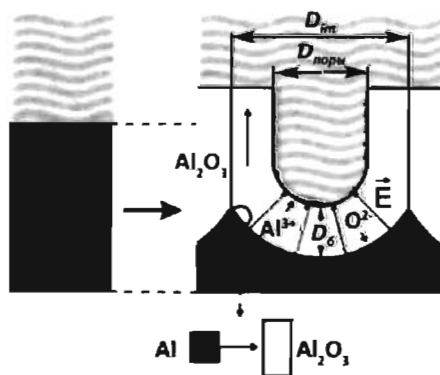


Рис. 4.62. Объемное расширение алюминия при анодном окислении. Пунктиром обозначена толщина пластины Al до окисления

пористой структуры становится теоретически возможным, однако вследствие ограниченной диффузии ионов из раствора к границе Al_2O_3 /электролит упорядочения структуры не наблюдается. При дальнейшем уменьшении ξ (с частичным растворением оксида) упорядоченность пористой структуры определяется как диффузионными, так и механическими факторами. При малых напряжениях ($\xi < 1$) сила, способствующая упорядочению («механическое отталкивание» соседних точек стока заряда), оказывается слишком мала, вследствие чего образуется разупорядоченная пористая структура. Детальные расчеты показывают, что оптимальными условиями формирования самоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия является $\xi \approx 1,2$. Даже незначительное отклонение ξ от этого значения приводит к резкому уменьшению размеров областей с упорядоченным расположением пор.

Механизм образования пор включает 4 этапа формирования пористой структуры. В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ($\Omega = 10^{10} - 10^{12}$ Ом·см) барьерного типа. При этом напряженность электрического поля оказывается неравномерной по всей поверхности образца, а локализация силовых линий на точках поверхности, максимально близких к проводящей подложке алюминия, приводит к усиленному растворению формирующегося оксида в этих местах за счет увеличения электрического поля и/или локального разогрева. Однако ввиду конкуренции соседних точек стока заряда не все зародившиеся поры в дальнейшем продолжают свой рост, что в конечном итоге приводит к равновесию, соответствующему равномерному росту пор.

Исследования процесса анодного окисления алюминия показали, что самоупорядоченная структура оксида формируется лишь при определенных условиях синтеза. Например, оксид алюминия с расстоянием между порами, равным 50 – 65 нм, образуется при напряжении 19 – 25 В в серной; 60 – 360 нм при 25 – 150 В – в щавелевой; и 420 – 500 нм при 160 – 195 В – в фосфорной кислотах соответственно (рис. 4.63).

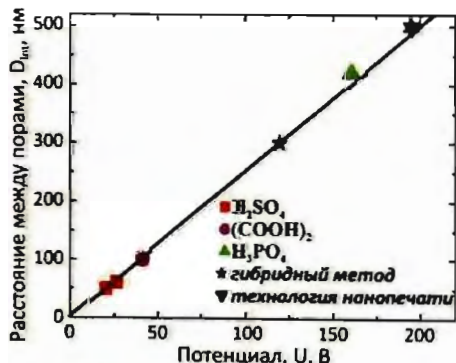


Рис. 4.63. Зависимость расстояния между соседними порами от потенциала анодирования

Экспериментальная процедура получения пористого оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой включает очистку поверхности алюминия; рекристаллизационный отжиг (увеличение размера зерна алюминия приводит к увеличению размеров областей упорядочения в пористой пленке); механическую или электрохимическую полировку; первое окисление в течение длительного времени для формирования упорядоченной структуры пор на

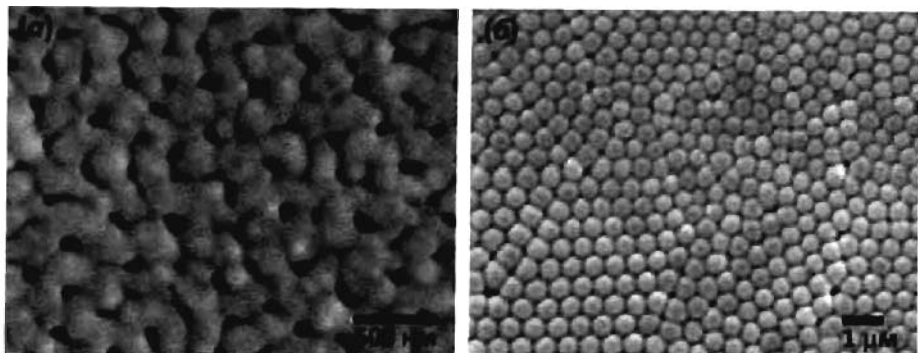


Рис. 4.64. Внешняя поверхность оксидной пленки алюминия после первого анодного окисления при 195 В в 0,1 М H_3PO_4 (а); нижняя сторона той же мембраны, микрофотография получена после селективного растворения алюминия (б)

нижней границе пленки (рис. 4.64, обратите внимание на различие в степени упорядоченности верхнего и нижнего слоев); селективное травление пленки, в результате которого на поверхности металла остается периодический рельеф, реплицирующий структуру пор; повторное анодное окисление (при тех же условиях, что и анодирование на первой стадии). Пористая структура, получаемая на второй стадии окисления, обладает высокой упорядоченностью вследствие периодичности исходной поверхности и может быть использована в качестве нанореактора. Дополнительное травление в соответствующих кислотах позволяет расширить поры.

Анодирующее напряжение и выбор кислоты, в которой производится окисление поверхности алюминия, являются основными факторами, определяющими размер и геометрическое расположение мезопор. Как показано на рис. 4.63, расстояние между порами D_{int} пропорционально напряжению с коэффициентом пропорциональности k :

$$D_{\text{int}} = kU, \quad (4.19)$$

где $2,5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2,8$. Кроме того, толщина барьерного слоя D_6 между дном поры и поверхностью металлического алюминия (см. рис. 4.62) приблизительно равна половине расстояния между порами:

$$D_6 = \frac{1}{2} D_{\text{int}}. \quad (4.20)$$

Для получения самоупорядоченной пористой структуры при фиксированном значении напряжения необходимо тщательно подбирать тип и концентрацию электролита. Обычно при небольших напряжениях (5 ~ 40 В) анодирование алюминия проводят в серной кислоте, при средних значениях напряжения (30 ~ 120 В) применяют щавелевую кислоту и при высоких (80 ~ 200 В) – фосфорную кислоту. Эти ограничения связаны с проводимостью, а также величиной pH используемого электролита. Размеры ячейки немного различаются в зависимости от типа используемого электролита при одинаковом напряжении, например,

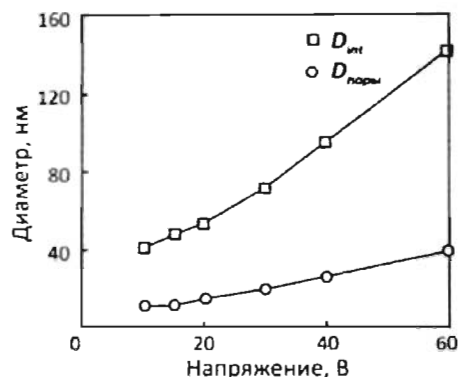


Рис. 4.65. Зависимость размера ячейки и диаметра пор от напряжения анодного окисления в растворе щавелевой кислоты

размер ячейки, полученный при окислении в серной кислоте, немного меньше, чем в случае щавелевой кислоты при напряжении 30 – 40 В.

Зависимость среднего размера ячейки и диаметра пор от напряжения анодного окисления при использовании щавелевой кислоты в качестве электролита представлена на рис. 4.65. Наблюдаемое отклонение от линейности обусловлено изменением объемного коэффициента расширения с увеличением напряжения. Максимальное упорядочение пор достигается при напряжении 40 В и увеличивается пропорционально

продолжительности первого анодного окисления и концентрации кислоты.

Новый подход к контролю структуры пористого Al_2O_3 основан на предварительной подготовке поверхности алюминия нанесением механических дефектов с помощью прессования пластины с шаблоном (Si_3N_4 или SiC), имеющим заданную периодичность поверхности на мезоуровне (см. также разд. 4.6.8). При этом встает проблема создания прецизионного штампа (рис. 4.66), который изготавливают методом рентгеновской или электронной литографии, позволяющим получить достаточно высокое разрешение (до 25 нм), однако имеющим низкую производительность и высокую стоимость. С другой стороны, использование штампов позволяет получать высокопериодические структуры с размерами упорядоченных областей порядка 1 мм (рис. 4.67). Так как расстояние между соседними порами достаточно точно определяется напряжением анодирования ($D_{\text{инт}} = kU$, где $2,5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2,8$), то напряжение легко подстра-

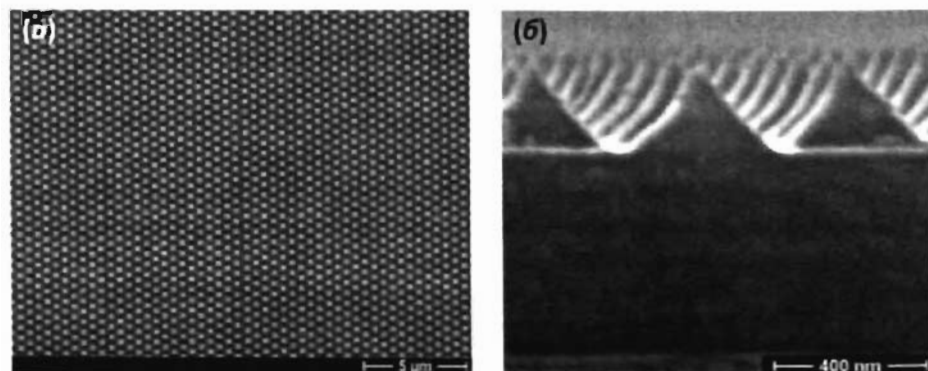


Рис. 4.66. Микрофотографии штампа (Si_3N_4) с периодическим рельефом поверхности (высота пирамид 260 нм, расстояние между пирамидами 500 нм): а) вид сверху, б) поперечное сечение

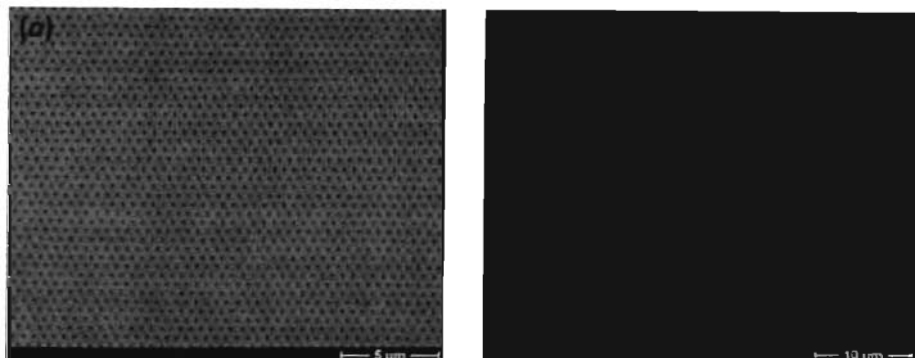


Рис. 4.67. Пленка пористого оксида алюминия, полученная окислением алюминия с нанесенными углублениями при 195В в 0.1 М H_3PO_4 : а) поверхность пленки, б) поперечное сечение

ивается под периодическую структуру штампа. Кроме того, благодаря возможности многократного использования штампа этот подход оказывается достаточно технологичным.

Альтернативным способом нанесения дефектов поверхности является использование атомно-силового микроскопа (см. также разд. 5.1.2) с алмазным наконечником, позволяющим создать периодические углубления с заданной глубиной и геометрическим расположением. При этом даже малого механического напряжения ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Н) оказывается достаточно для контролируемого образования мезопор. Такой метод позволяет легко варьировать структуру пористого Al_2O_3 и получать упорядоченные пористые структуры с различными упаковками (гексагональной, тетрагональной, а также более сложной) и поперечным сечением (круглым, квадратным, ромбическим и т.д.) пор.

Использование пористого оксида алюминия для синтеза нанокomпозитов

Упорядоченная структура мезопор в оксиде алюминия была использована для получения различных наноматериалов. Методы синтеза последних включают травление с использованием пленки пористого оксида алюминия как маски, применение пористого оксида алюминия в качестве темплата, внедрение функциональных материалов в поры оксидной матрицы методами электрохимического и золь-гель-осаждения или методом химического осаждения из газовой фазы.

Примером первого процесса можно считать ионное или плазменное травление полупроводниковых материалов. При этом пористая структура оксида алюминия может быть перенесена на подложку с достаточно высокой репродуктивностью. Аналогичным является метод изготовления "отпечатка" пористой структуры на металлических подложках путем полимеризации полиметилметакрилата в порах оксида алюминия с последующим растворением неорганических фаз и напылением металла. Внедрение функциональных компонентов в поры оксидной матрицы является наиболее интересным и будет рассмотрено более подробно.

Магнитные наноматериалы на основе пористого оксида алюминия

Исследования магнитных материалов на основе пористого оксида алюминия были начаты четверть века назад. Их главной целью было создание магнитных устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Простота формирования структур, обладающих высокой анизотропией перпендикулярно плоскости подложки, и возможность электрохимического внедрения практически любых соединений, позволяющего легко контролировать содержание внедряемого вещества и анизотропию наноструктур, дают основания считать магнитные наноконкомпозиты на основе пористого оксида алюминия весьма перспективными. Известны работы, посвященные синтезу и исследованию наночастиц никеля, железа, кобальта, платинидов, свинца, а также сплавов, таких, как CoFe, NiCo.

Для быстрого и равномерного роста частиц в матрице пористого оксида алюминия осаждение металлов проводят в импульсном режиме, тогда как при осаждении постоянным током могут возникать пробои двойного электрического слоя, образующегося на нижней границе пор, что приводит к образованию крупных частиц на поверхности матрицы. Следует также отметить, что образование наночастиц происходит на границе пористой структуры и подложки, в то время как диффузия ионов раствора к этой границе затруднена, в связи с чем достаточно важным оказывается влияние плотности тока и времени между последующими импульсами осаждения. Исследование поперечного сечения массива нанонитей методом микроскопии высокого разрешения показало, что нити состоят из частично агрегированных наночастиц металла (рис. 4.68).

Магнитные наноконкомпозиты с диаметром нанонитей от 10 до 60 нм и расстоянием между нитями от 60 до 120 нм были получены с использованием матрицы пористого оксида алюминия, синтезированного анодным окислением в щавелевой или серной кислоте. Большим преимуществом использования оксидной матрицы в качестве нанореактора является возможность получения ферромагнитных нитей различной длины варьированием продолжительности

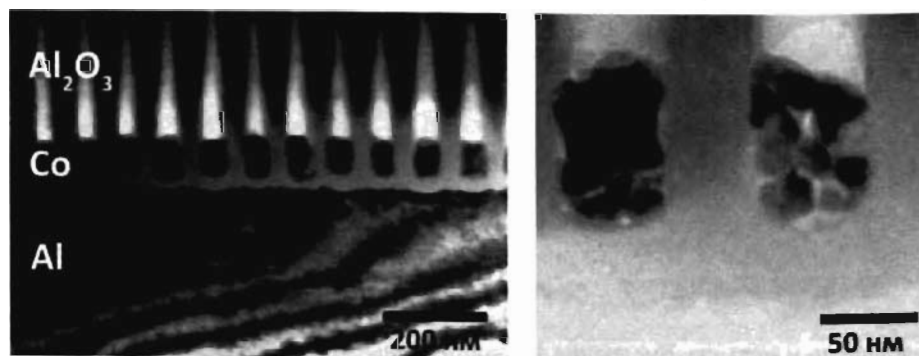


Рис. 4.68. Наночастицы Co в матрице Al_2O_3 , полученные импульсным электроосаждением

электроосаждения. На рис. 4.69 приведены экспериментальные кривые перемагничивания для нанонитей Co диаметром 40 нм и высотой $h = 5$ нм, 60 нм и 220 нм. Существуют явные различия в магнитной анизотропии: нити Co длиной ~ 5 нм обладают предпочтительной анизотропией в плоскости подложки, в то время как для более длинных нитей (220 нм) характерна анизотропия в перпендикулярном подложке направлении. Исследование магнитных свойств композитов в зависимости от диаметра нитей в системе $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ показало, что уменьшение диаметра нанонитей до 9 нм не приводит к проявлению суперпарамагнетизма. Таким образом, магнитная анизотропия ферромагнитных нитей во многом определяется формой частиц, причем такое поведение характерно для всех ферромагнетиков.

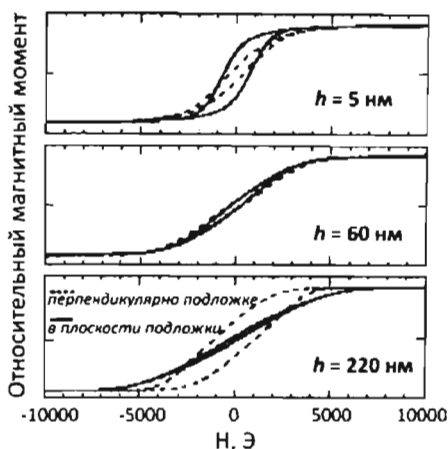


Рис. 4.69. Кривые перемагничивания нанонитей кобальта различной высоты в матрице пористого оксида алюминия

Оптические материалы на основе пористого оксида алюминия

Оптические материалы на основе пористого оксида алюминия вызывают большой интерес в связи с высокой интенсивностью люминесценции как самих матриц, так и нанокompозитов на их основе. Хотя размеры пор Al_2O_3 превышают характеристический размер, необходимый для проявления эффекта размерного квантования (см. разд. 3.1, 3.3), пористый оксид алюминия обладает хорошими люминесцентными свойствами, нехарактерными для объемных материалов. В первую очередь, сама структура пористого оксида алюминия характеризуется люминесценцией в голубой области спектра с максимумом интенсивности пика при 460 нм. Такая полоса испускания связана с возникновением ионизованных кислородных вакансий (F^+ центров) в сильно дефектной пористой структуре. Интенсивность эмиссии можно увеличить отжигом пленки при повышенной температуре.

Высокие интенсивности испускания наблюдали при заполнении структуры пористого оксида алюминия оксидом цинка. Максимумы интенсивности люминесценции наночастиц оксида цинка в матрице (~ 370 и ~ 485 нм) приблизительно совпадают с максимумами излучения чистого наноструктурированного ZnO , однако интенсивность эмиссии наночастиц ZnO , внедренных в матрицу пористого оксида алюминия, почти в 20 раз выше, что, по-видимому, обусловлено увеличением числа ионизованных кислородных вакансий в наночастицах ZnO , находящихся внутри пор оксида алюминия.

Известны работы по получению оптически активных нанонитей CdS (электроосаждение), нанонитей Bi_2Te_3 , диоксида титана, допированного тербием или эрбием (золь-гель метод), наночастиц GaN (золь-гель метод), красителей родамин 6G, 8-гидроксихинолин алюминия (физическая адсорбция) в матрице пористого оксида алюминия. Пористый оксид алюминия было предложено использовать для изготовления электролюминесцентных материалов, причем в качестве катода служила подложка алюминия, в качестве анода – слой проводящего стекла (ITO), а активный оптический компонент располагался в порах.

Еще одно применение пористого оксида алюминия связано с получением двумерных фотонных кристаллов, хотя формирование фотонной запрещенной зоны возможно только в случае наличия высокоупорядоченной пористой структуры на достаточно больших участках. Недавно использование особо чистых монокристаллов алюминия позволило сформировать высокоупорядоченные пленки с параметром разориентации пор, не превышающим 15%. Так, в спектрах малоуглового рассеяния рентгеновского излучения на пленках пористого оксида алюминия с расстоянием между соседними порами ~ 107 нм была обнаружена дифракционная картина, характерная для плотнейшей гексагональной упаковки с $d_{100} = 91,7$ нм, где $d = 2\pi/q$ (рис. 4.70). Возможность использовать пленки пористого Al_2O_3 , в качестве своеобразных дифракционных решеток дала начало развитию технологии предтекстурирования алюминия с последующим анодным окислением, что уже сегодня позволяет получать двумерные фотонные кристаллы с фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра.

Следует отметить возможность применения матрицы пористого оксида алюминия для создания полевых эмиттеров. Основой этого подхода является

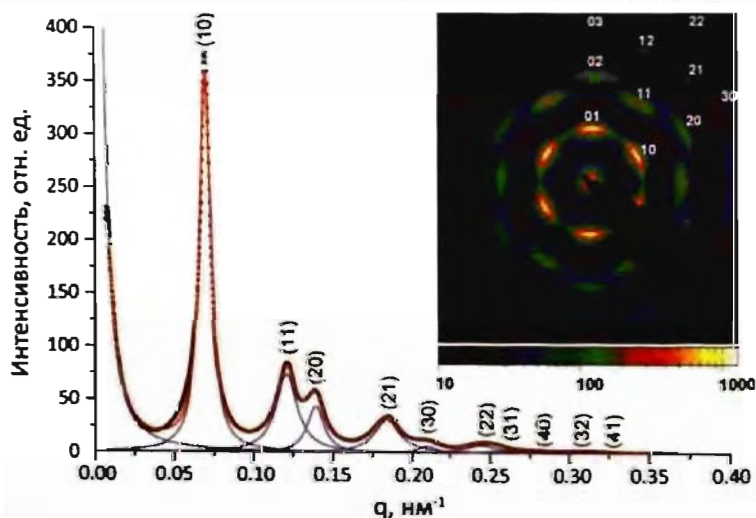


Рис. 4.70. Результаты малоуглового рассеяния рентгеновского излучения на малых углах высокоупорядоченной пленки Al_2O_3 (на врезке приведена дифракционная картина пленки)

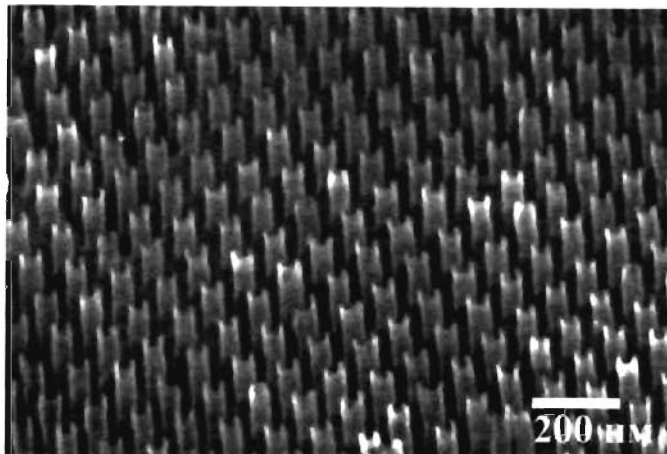


Рис. 4.71. Микрофотография полевого эмиттера на основе углеродных нанотрубок, синтезированных в порах анодированного оксида алюминия

возможность электрохимического осаждения наночастиц металлического кобальта или никеля в порах оксида алюминия, которые, в свою очередь, являются катализатором роста углеродных нанотрубок или нанотрубок нитрида углерода. Микрофотография такого эмиттера приведена на рис. 4.71.

Пленки пористого оксида алюминия перспективны и как мембранные материалы. Транспорт газов по механизму кнудсеновской диффузии, перенос ионов лития, других одно-, двух- или трехвалентных катионов, гидравлическая проницаемость мембран, а также однородность пор по размеру делают возможным их практическое применение в качестве селективных газовых или жидкостных мембран. Хорошо известно, что проводимость пористого оксида алюминия весьма чувствительна к влажности, а соответственно, пленки Al_2O_3 могут быть использованы в качестве влагочувствительных сенсоров. Так, для ячейки, состоящей из образца пористого оксида алюминия, сжатого между металлическими электродами, наблюдалась почти линейная зависимость емкости элемента от влажности воздуха в диапазоне от 50 до 100 ppm. Такие сенсоры обладают хорошей чувствительностью и высокой воспроизводимостью.

Таким образом, использование пористого оксида алюминия в нанотехнологии открывает широкие возможности разработки и формирования новых магнитных устройств хранения информации, электронных устройств, сенсоров и биомембран. Тем не менее пока остаются нерешенными такие проблемы, как разработка методов контроля диаметра пор ниже 5 нм для изучения эффектов размерного квантования и методик получения пористых мембран на твердых полупроводниковых подложках, обладающих высокой механической стабильностью.

4.5.3. Наночастицы в двумерных нанореакторах

В качестве двумерных нанореакторов целесообразней всего использовать структуры с переменным размером структурных полостей. К таким системам относят матрицы, несущие положительный или отрицательный заряд (например, слоистые алюмосиликаты, двойные гидроксиды, полиоксиметаллаты), а также нейтральные системы на основе MoS_2 , графита и т.д. Во всех этих соединениях слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что позволяет легко изменять размер межслоевого пространства.

Имеется несколько десятков работ, посвященных синтезу нанокompозитов с использованием слоистых соединений. Чаще всего находят применение соединения с отрицательно заряженными слоями и катионами в межслоевом пространстве (глины, слоистые алюмосиликаты). Однако такие соединения, как правило, нестехиометричны, сильно гидратированы и имеют сшивки между слоями, что существенно усложняет синтез наноматериалов и негативно сказывается на воспроизводимости результатов. С другой стороны, нейтральные двумерные твердотельные нанореакторы исключают возможность точного контроля количества внедряемых соединений и, соответственно, размера и морфологии синтезируемых наночастиц. Естественно, все это препятствует систематическому изучению механизмов формирования наноструктур в слоистых матрицах. Поэтому в настоящем разделе речь пойдет о применении положительно заряженных двумерных нанореакторов – слоистых гидроксидных систем.

4.5.3.1. Слоистые двойные гидроксиды

Одним из наиболее распространенных двумерных нанореакторов являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые представляют собой соединения состава $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2[(\text{anion}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, где M^{2+} и M^{3+} – практически любые катионы в степенях окисления +2 и +3. Помимо металлов в степенях окисления +2 и +3 слоистую структуру формируют двойные гидроксиды лития(I) и циркония(IV), титана(IV), олова(IV), кремния(IV). Как правило, для формирования слоистой структуры радиусы катионов M^{2+} и M^{3+} не должны отличаться больше, чем в полтора раза. В качестве аниона, anion^{n-} , может выступать любой анион или анионный комплекс. Структура СДГ представляет собой систему из положительно заряженных гидроксидных слоев $(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2)^{x+}$ и анионов, находящихся в межслоевом пространстве (рис. 4.72), и в целом стабильна за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными гидроксидными слоями и межслоевыми анионами, несущими отрицательный заряд.

Основной метод синтеза СДГ состоит в соосаждении гидроксидов из растворов солей M^{2+} и M^{3+} щелочью при контролируемом значении pH. Для получения СДГ с определенными анионами в межслоевом пространстве соосаждение

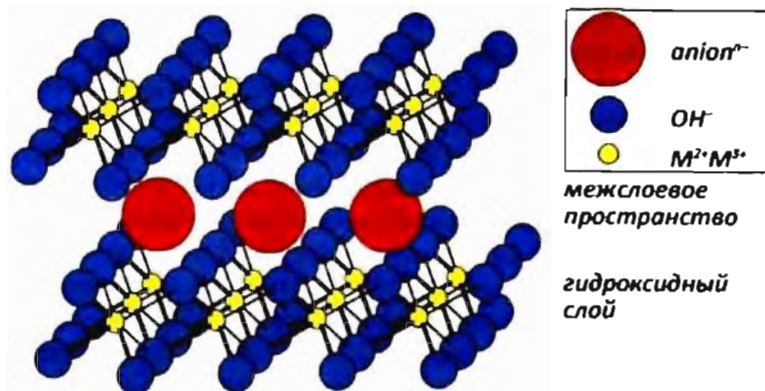


Рис. 4.72. Структура слоистых двойных гидроксидов

можно проводить в присутствии этих анионов в исходном растворе. Однако необходимо учитывать, что способность различных анионов к интеркаляции в межслоевое пространство СДГ сильно отличается, и при наличии в растворе двух или более различных анионов будет происходить преимущественное внедрение лишь одного из них. Эту способность часто называют константой избирательной интеркаляции аниона, и она зависит как от природы СДГ, так и от условий синтеза (рН, температура). Внедрение требуемого аниона в межслоевое пространство СДГ можно также проводить методом прямого ионного обмена, взаимодействием раствора $anion^n$ со слоистыми двойными оксидами (образуемыми при отжиге СДГ и легко восстанавливающими исходную структуру при гидратации), а также “расплавным” методом.

СДГ обладают рядом уникальных свойств, важных для направленного синтеза наноматериалов. С одной стороны, слоистая структура СДГ устойчива для очень широкого спектра катионов и анионов, а в межслоевое пространство Mg–Al СДГ могут быть интеркалированы разнообразные анионы с размерами от 0,3 до 5 нм. С другой стороны, количество анионов, присутствующих в межслоевом пространстве СДГ, определяется соотношением $M^{2+} : M^{3+}$, которое легко поддается контролю при синтезе. Это позволяет получать СДГ заданного стехиометрического состава и, следовательно, варьировать концентрацию реакционных центров в матрице. Кроме того, в силу высокой скорости диффузии газов в межслоевом пространстве термическое разложение СДГ протекает с сохранением их слоистой структуры. Это позволяет проводить химические реакции с участием анионов межслоевое пространство при повышенных температурах (например, восстановление водородом, необходимое для получения магнитных нанокомпозитов) практически без разрушения матрицы, ограничивающей реакцию зону.

Указанные свойства открывают широкие возможности химического дизайна нанокомпозитных материалов на основе СДГ. Во-первых, широкий выбор катионов

позволяет подобрать такую матрицу, которая удовлетворяла бы всему комплексу свойств, предъявляемых к материалу. Так, например, при синтезе магнитных наноматериалов матрица должна быть диамагнитной, а при получении оптических нанокompозитов – оптически прозрачной в определенной области спектра. Во-вторых, варьируя соотношение катионов $M^{2+}:M^{3+}$ (т.е. значение x), а также выбирая определенный анионный комплекс и метод химической модификации, можно варьировать размеры и форму наночастиц в широких пределах.

Интересной особенностью СДГ является возможность деструкции слоистой структуры на отдельные гидроксидные слои. Так, при взаимодействии додецилсульфат-замещенного СДГ ($Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2[\{CH_3(CH_2)_{11}SO_4\}_{0,33} \cdot 2,1H_2O\}]$) с бутиловым спиртом при температуре $T = 120^\circ C$ в течение суток происходит деструкция слоистой структуры с образованием коллоидного раствора. Этот раствор содержит индивидуальные гидроксидные слои, окруженные ионами ПАВ. При встряхивании такого раствора с водными растворами солей происходит седиментация, в результате чего слоистая структура СДГ восстанавливается (реструктуризация слоистой структуры). При этом в межслоевое пространство включаются анионы, находящиеся в растворе. Процесс обратимой деструкции СДГ на гидроксидные слои может быть также достаточно перспективным для иммобилизации наноструктур, защиты от агрегации и при синтезе нанокompозитных материалов. Так, при реструктуризации СДГ в присутствии коллоидного раствора наночастиц последние встраиваются в межслоевое пространство с образованием нанокompозитов.

Использование СДГ для синтеза нанокompозитов

Многие функциональные свойства материалов на основе СДГ связаны с особыми свойствами интеркалированных в них анионов. Спектр свойств, обусловленных присутствием анионов в межслоевом пространстве СДГ, очень широк: в зависимости от природы аниона, композиты могут проявлять разнообразные магнитные, оптические и электрофизические свойства; наличие полимерных анионов между слоями вызывает появление необычных вязко-упругих свойств.

Наиболее широкое применение слоистые двойные гидроксиды нашли в качестве катализаторов различных органических реакций. Для этой цели чаще всего используют СДГ гидроталькитного ряда с интеркалированными в них ионами полиоксометаллатов или Ni-содержащие СДГ, подвергнутые термическому разложению или восстановлению водородом до металлического никеля. Имеется несколько причин, объясняющих популярность катализаторов на основе СДГ. Во-первых, они обладают высокой каталитической активностью из-за высокой удельной поверхности и благодаря наличию достаточно широкого межслоевого пространства, что значительно увеличивает скорость диффузии газов в объем. Во-вторых, гидроксидная матрица является очень удобным инертным носителем и не оказывает деградирующего влияния на каталитические свойства активной

фазы. В-третьих, катализаторы на основе СДГ могут эксплуатироваться при температурах до 800°C без потери каталитических свойств и без существенного уменьшения величины удельной поверхности. Наконец, каталитические центры распределяются по объему очень равномерно, что увеличивает относительную каталитическую активность. Кроме этого, получение катализаторов на основе СДГ не представляет значительных трудностей.

Некоторые СДГ находят применение как твердые электролиты и электроды благодаря наличию у них ионной проводимости, что также делает возможным их применение в качестве сенсоров. Довольно высокая ионная проводимость СДГ связана с большой подвижностью анионов в межслоевом пространстве. Так, например, проводимость соединения $Zn_2Cr(OH)_6[Cl \cdot mH_2O]$ составляет $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 17°C.

Наличие жестких гидроксидных слоев, ограничивающих межслоевое пространство, позволяет создать условия синтеза, сходные с условиями, создаваемыми в нанореакторах. При проведении химической модификации интеркалированных анионов область протекания реакции ограничена пространством между гидроксидными слоями. Таким образом, благодаря особенностям слоистой структуры создаются все необходимые условия для получения наносистем.

Так, синтез наночастиц сульфида кадмия в межслоевом пространстве СДГ в результате взаимодействия анион-замещенного гидроксида, содержащего комплекс $Cd[(OOCCH_2)_2NC_2H_4N(CH_2COO)_2]^{2-}$, с Na_2S позволил получить координированные гидроксидными слоями нанопластины CdS толщиной 0,3 нм (т.е. всего в три атомных слоя). Такие частицы обладают универсальными оптическими свойствами – помимо “обычного” синего сдвига края полосы поглощения образцов до 460 нм наблюдалось квантование уровней зоны проводимости, т.е. квантово-размерный эффект. Однако в данном случае было отмечено частичное разрушение структуры гидроксидных слоев и образование крупных частиц CdS на поверхности кристаллитов СДГ.

Альтернативный подход, основанный на образовании халькогенидов металлов в результате разложения халькоген-содержащих комплексов без введения постороннего модифицирующего агента, был использован для синтеза полупроводниковых наночастиц $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. Разложение комплексов в межслоевом пространстве протекало без разрушения или дегидратации структуры СДГ, при термической ($T=100-200 \text{ }^\circ\text{C}$) или фотохимической (УФ-облучение при 77К) обработке. Этот метод позволил получить нанокomпозиты с однородным распределением активной фазы в оптически прозрачной матрице, контролируемым размером наночастиц в диапазоне от 3 до 5 нм и квантовым выходом люминесценции до 18% (для сравнения, обычно квантовые выходы полупроводниковых люминесцентных систем составляют менее 7%). В частности, нанокomпозиты $PbS/СДГ$ показали наличие экситонных полос в спектрах поглощения при ~580, ~400 и ~300 нм, соответствующих $1S_c - 1S_b$, $1S_c - 1P_b$ и $1S_b - 1P_c$ переходам,

что говорит о чрезвычайно узком распределении наночастиц по размерам и пренебрежимо малой дефектности поверхности нанокристаллитов.

Интересно, что применение УФ-фотолиза для получения наночастиц дало возможность сформировать наночастицы PbS в оболочке аморфной серы. Известно, что оптические свойства полупроводниковых наночастиц зависят не только от их состава, структуры и размера, но и от состояния поверхности (см. разделы 3.1.4 и 3.1.5). Наличие дефектов на поверхности наночастиц приводит к изменению зонной структуры и деградации оптических свойств наносистем. Для предотвращения указанных изменений и «залечивания» поверхностных дефектов обычно используют процесс пассивации, позволяющий связать поверхностные атомы с атомами другого вещества. Иными словами, частицы покрывают слоем другого соединения и получают так называемые «core-shell» (ядро в оболочке) наночастицы. Формирование наночастиц в оболочке – достаточно сложная задача и всегда требует многостадийного синтеза. Интерес к таким системам связан, в первую очередь, с тем, что присутствие оболочки из полупроводника с большой шириной запрещенной зоны или диэлектрика одновременно приводит и к резкому увеличению квантового выхода люминесценции. В предложенном варианте синтеза с использованием анион-замещенных СДГ удалось получить наночастицы в оболочке, используя одностадийный процесс фотохимической модификации СДГ.

Получение магнитных нанокомпозитов на основе слоистых двойных гидроксидов основывается на стандартной схеме, включающей синтез СДГ с известным зарядом слоев, интеркаляцию отрицательно заряженных комплексов Fe, Co или Ni, термолиз лигандов в токе O₂ при низких температурах и последующую стадию формирования наночастиц отжигом композита в токе H₂ или O₂ при температурах от 300 до 1000 °С.

Детальное исследование анизотропии наноструктур железа и никеля, полученных восстановлением анион-замещенных Mg-Al СДГ различного состава, показало, что морфология образуемых наноструктур полностью определяется зарядом слоев СДГ, тогда как количество, химическая природа интеркалируемых комплексов и температура восстановления композитов фактически не влияют на параметры анизотропии. Обобщенные диаграммы концентрационной зависимости поперечной и продольной анизотропии образцов, восстановленных при различных температурах, представлены на рис. 4.73. Здесь приведены области формирования наночастиц различной размерности в зависимости от состава Mg-Al матрицы и температуры восстановления. Более темный цвет соответствует образованию более крупных частиц. Согласно экспериментальным данным в зависимости от состава исходных анион-замещенных СДГ в системе наблюдается формирование наночастиц металла различной размерности: от одномерных до трехмерных. Увеличение содержания комплекса в СДГ-матрице приводило к понижению размерности формирующихся наноструктур и к увеличению фактора анизотропии. При этом температура восстановления практически не

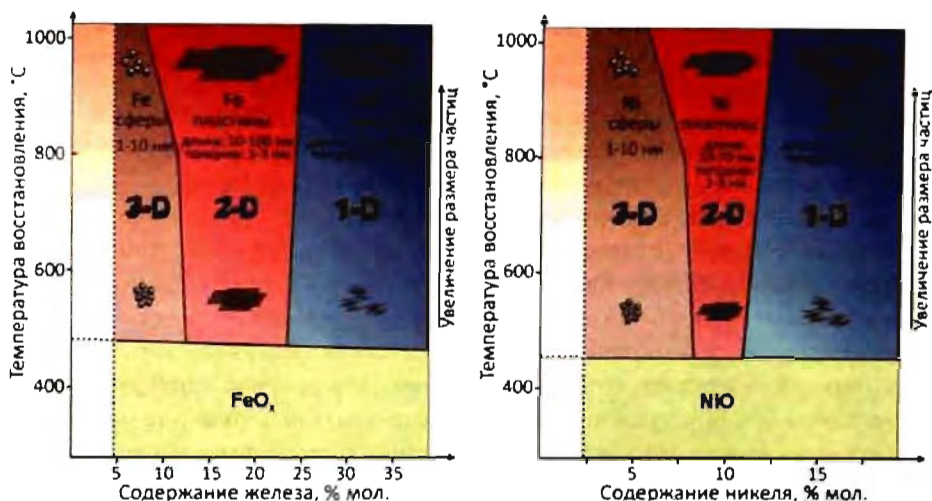


Рис. 4.73. Диаграммы концентрационной зависимости анизотропии железо- и никель-содержащих нанокompозитов в матрице СДГ

влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры восстановления увеличиваются лишь средние размеры наночастиц (диапазоны изменения размеров указаны на диаграммах), а соотношение линейных размеров друг к другу (анизотропия) изменяется незначительно. Таким образом, настоящий подход дает возможность точно задавать размер и морфологию наноструктур, формируемых в твердотельной матрице, а следовательно, жестко контролировать функциональные свойства наноматериалов.

Рассмотрение структуры и свойств СДГ позволило установить, что слоистые гидроксиды являются перспективными исходными веществами для создания нанокompозитов. Следует отметить, что возможности метода синтеза на основе СДГ не ограничиваются лишь получением указанных классов материалов. Доступность исходных реагентов, простота осуществления и дешевизна синтеза, легкость контроля количественного состава промежуточных реагентов и конечных продуктов, а также возможность введения в структуру СДГ разнообразных катионов и анионов делают данный метод весьма перспективным для получения практически любого класса функциональных нанокompозитов.

Таким образом, использование нанореакторов открывает широкие возможности дизайна функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими характеристиками, которые могут найти применение в самых разных областях науки и технологии, как, например, в магнитных устройствах хранения информации, электронных устройствах, сенсорах, катализаторах, мембранных материалах и т.д. Кроме того, твердотельная матрица позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение наноматериалов.

4.6. Нанолитография

Нанолитография является альтернативой матричному синтезу наноструктурированных материалов и композитов. В настоящее время под «литографией» понимают метод подготовки поверхности путем использования некоторого шаблона, который определяет структуру конечного объекта, или же непосредственной ее модификации направленным локальным воздействием (см. разд. 4.6.5).

Метод литографии (от греческих «*lithos*» – камень и «*grapho*» – пишу, рисую) был разработан в 1798 году Алоизием Зенефельдером в Богемии. Это была первая принципиально новая техника печати после изобретения гравюры в XV веке. Метод печати основан на использовании специального камня или металлической пластины, на поверхность которого жиром наносили рисунок. Литографический камень обрабатывали кислотой, причем протравливались только те места, куда не был нанесен жир. Впоследствии на пластину (вскоре замененную валиком) стали наносить краску, которая покрывала только непротравленные участки, после чего пластину прижимали к бумаге. Метод сделал возможным тиражировать единожды нанесенный рисунок в большом количестве экземпляров, что в свое время позволило значительно увеличить тираж печатной продукции.

Позднее термин «литография» приобрел более широкое значение. В первую очередь это связано с применением литографических методов в формировании планарных структур для микроэлектроники и современным прогрессом в области вычислительной техники (см. раздел 6.2). Сегодня термин «литография» обозначает ключевую технологию массового производства микросхем с использованием масок в качестве шаблона, полностью определяющего последовательность структур на поверхности кремния или других полупроводниковых кристаллов.

Развитие метода литографии сегодня ориентировано на создание топологического рисунка на поверхности монокристаллических кремниевых пластин. Учитывая размеры современных транзисторов (~200 нм для технологии 0,09 мкм), можно говорить о технологии «нанолитографии». Дальнейшее развитие микроэлектроники предполагает использовать литографические схемы для производства вычислительных машин вплоть до 2015 г. (выпуск процессора по 32-нанометровой технологии планируется на 2009 г.). На настоящий момент уже существуют экспериментальные литографические установки, позволяющие достигать разрешения ~ 30 нм.

Общий принцип литографии фактически не зависит от размеров наносимых элементов и сохраняется неизменным на протяжении последних 50 лет. Технологическая схема литографических устройств для создания нано- и микроструктур включает источник излучения, оптическую систему, позволяющую сформировать нерасходящийся пучок, маску, оптическую фокусирующую систему и подложку с нанесенным фоторезистом (рис. 4.74). Время экспозиции

(выдержка) определяется материалом резиста и типом используемого излучения. Для проявления топографического рисунка подложку обрабатывают проявителем, который вымывает определенные участки резистивной пленки. Полученные таким образом подложки используют для нанесения различных материалов в полости резиста или вытравливания областей подложки, не покрытых защитным слоем.

Источник излучения. Большинство методов перенесения рисунка с маски на подложку основано на применении проекционных схем с использованием излучения или потока частиц в качестве фактора, модифицирующего поверхность образца. Поэтому значительная часть установок нанолитографии включает в себя источник когерентного излучения или элементарных частиц с узким распределением по энергиям.

Маска. Для направленного воздействия на подложку также необходима система, позволяющая контролировать интенсивность воздействия (освещенность, плотность потока частиц или прилагаемое давление) в зависимости от координаты поверхности. Обычно в качестве подобных устройств выступают «маски» – шаблоны, определяющие, какая часть подложки будет подвержена экспонированию, а какая нет. Простейшим примером такого шаблона является пластина с прорезями, выполненная из непрозрачного для используемого излучения материала. Необходимость увеличения плотности элементов микроэлектроники на единичную площадь привела к созданию сложных систем масок и оптических устройств, позволяющих увеличить разрешающую способность метода.

Резист. Поскольку большинство материалов, используемых в современной микроэлектронике, малочувствительно к излучению или потоку частиц, для лучшей репликации рисунка на поверхность подложки наносят фоточувствительный материал, называемый резистом. Свет

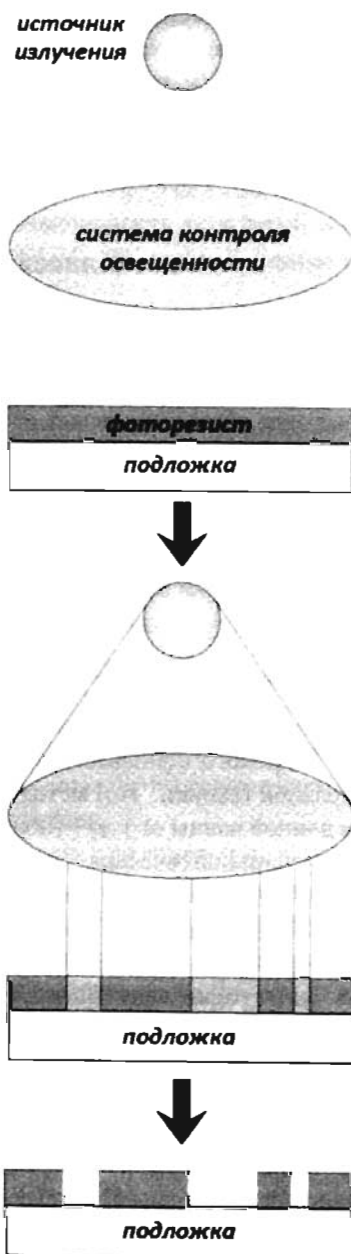


Рис. 4.74. Принципиальная схема литографии (приведена схема с применением источника, маски и "положительного" резиста)

взаимодействует с резистом, вызывая изменение его структуры или состава, что позволяет создать рельеф на поверхности подложки растворением экспонированной (или наоборот, неэкспонированной) части резиста. Таким образом, по типу влияния излучения на материал резисты делят на «позитивные» и «негативные». При использовании «позитивного» фоторезиста проявителем вымываются освещенные участки, в случае «негативного» – затемненные.

4.6.1. Классификация методов литографии

Так как тип используемого воздействия во многом определяет схему всего литографического процесса, включая материалы и схемы оптических систем, требования к маскам, подложкам и т.д., классификацию литографических методов обычно проводят именно по этому параметру. Различают следующие методы литографии:

- оптическая литография,
- электронно-лучевая литография,
- ионно-лучевая литография,
- литография без применения излучения (печатная литография).

4.6.2. Оптическая литография

Оптическая литография получила наиболее широкое распространение ввиду ее широкого использования для изготовления полупроводниковой вычислительной техники. Этот метод основывается на облучении резиста квантами света с длиной волны от 1 до ~1000 нм. По энергетическому диапазону используемого излучения оптическая литография условно делится на следующие области:

- литография оптического диапазона (> 400 нм),
- литография УФ-области (UV: 395-436 нм),
- литография глубокого УФ-излучения (Deep UV – DUV: 190-250 нм),
- литография вакуумного УФ-излучения (Vacuum UV – VUV: 150-190 нм),
- литография жесткого ультрафиолета (Extreme UV – EUV: 10-15 нм),
- рентгеновская литография (< 10 нм).

Необходимость уменьшения размеров элементов микроэлектроники накладывает ограничение на длину волны используемого излучения. Так, еще недавно широко используемые в производстве микросхем источники на основе ртутных ламп (длина волны 436 нм) сегодня заменены ArF-лазерами ($\lambda = 193$ нм). Рассматривается возможность промышленного применения синхротронного излучения и снижения длины волны вплоть до нескольких нанометров, что соответствует литографии жесткого ультрафиолета и рентгеновской литографии.

Первыми источниками излучения для оптической литографии служили ртутные лампы, спектр которых содержал 3 основные линии: G-линия (436 нм),

H-линия (405 нм) и I-линия (365 нм). Последующее увеличение разрешения (от 300 нм) стало возможно благодаря применению дуговых ламп, содержащих смесь паров ртути и ксенона ($\lambda = 248$ нм), однако интенсивность подобных источников оказалась недостаточной. Увеличение интенсивности стало возможным благодаря применению так называемых эксимерных лазеров (лазер на основе двухатомной возбужденной молекулы, например, KrF, ArF и другие). Так, применение ArF-лазера позволило не только повысить интенсивность, но и перейти в область глубокого ультрафиолетового излучения (DUV – 193 нм), а F₂-лазера – в область вакуумного ультрафиолета (VUV – 157 нм).

Дальнейшее уменьшение длины волны на данный момент не представляется возможным ввиду наличия области спектра (приблизительно от 150 до ~15 нм), в которой материалы активно поглощают УФ-излучение; таким образом, создание для этого диапазона эффективной оптической системы оказывается неосуществимо. Применение литографических методов снова становится возможным для длин волн, меньших 13 нм (EUV и рентгеновская литография). В качестве источников излучения в этом диапазоне могут выступать плазменные источники, рентгеновские трубки и источники СИ.

4.6.2.1. Схема контроля освещенности, проекционная литография

Методы оптической литографии также классифицируют по применяемой схеме контроля освещенности: различают схемы с различным взаимным расположением маски и резиста, а также схемы проецирования с использованием дополнительных оптических систем. Таким образом, выделяют схемы контактной, бесконтактной и проекционной литографии.

В первом случае маска непосредственно контактирует с резистом (рис. 4.75а). При подобном расположении маски и образца разрешающая способность литографической схемы, определяемая как минимальный размер освещенной области, пропорциональна $\sqrt{d \cdot \lambda}$, где d – толщина резиста, а λ – длина волны используемого излучения. Однако при многократном использовании одной и той же маски ее качество значительно ухудшается. Решением проблемы может служить бесконтактная литография (рис. 4.75б), при которой между нанесенным резистом и маской оставляется зазор. Это позволяет увеличить срок службы отдельной маски, однако за счет зазора уменьшается разрешающая способность литографической схемы, так как минимальная толщина одной линии пропорциональна $\sqrt{(d + g) \cdot \lambda}$, где g – зазор между резистом и маской. Например, для длины волны 400 нм и толщины резиста 1 мкм разрешающая способность контактной схемы литографии составляет 600 нм, тогда как зазор между маской и образцом в 10 мкм приводит к ухудшению разрешающей способности до 2 мкм.

Ввиду недостатков каждого из вышеуказанных методов в настоящее время наиболее широкое распространение получила проекционная литография

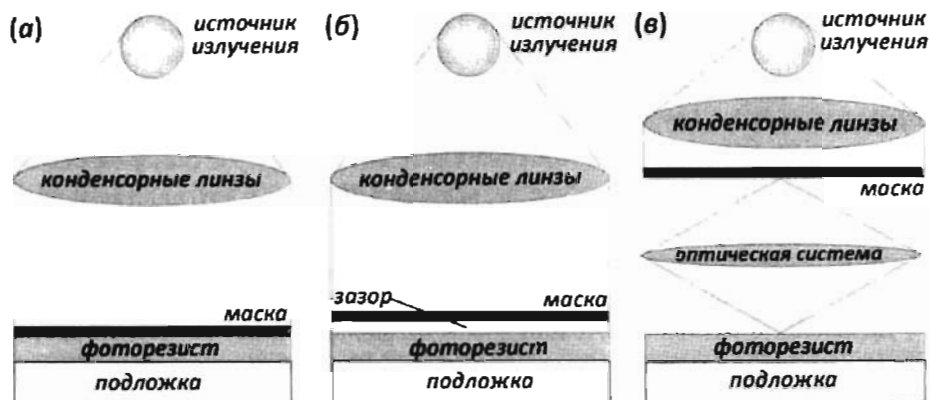


Рис. 4.75. Схемы оптической литографии: а) контактная литография, б) бесконтактная литография, в) проекционная литография

(рис. 4.75в). В этой схеме рисунок отображается на резист не путем затенения подложки маской, а непосредственно проектируется на него с помощью фокусирующей оптической системы. Таким образом, с одной стороны удастся увеличить срок службы маски по сравнению с методом контактной литографии путем исключения возможности соприкосновения маски с подложкой, а с другой – добиться увеличения разрешающей способности по сравнению с бесконтактной схемой.

4.6.2.2. Маски микро- и нанолитографии

Простейшие маски, используемые в оптической литографии, представляют собой пластину из непрозрачного для используемого диапазона длин волн материала, в которой «прорезан» прообраз наносимого рисунка, определяющий области подложки, подвергаемые экспонированию. Однако при уменьшении линейных размеров рисунка большую роль начинают играть эффекты рассеяния излучения на границах раздела фаз, что приводит к необходимости учета этих явлений на стадии создания шаблона. Например, для нанесения отображения на резисте в форме квадрата (рис. 4.76а), на маске необходимо сформировать дополнительные прорезы в его вершинах (рис. 4.76б). Однако

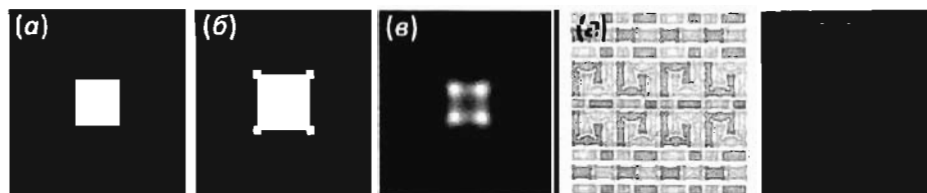


Рис. 4.76. Форма требуемого изображения (а), форма маски (б), получаемое изображение (в), пример соответствия формы маски и изображения (г, д)

и в этом случае отображение оказывается несколько “размытым” (рис. 4.76в). На рис. 4.76г и 4.76д показано соответствие формы прорезей в маске и отображения на резисте. Видно, что даже применение масок со специальной формой прорези не позволяет достигнуть полного соответствия нанесенного и требуемого рисунков.

Фазосдвигающие маски

Одним из возможных методов увеличения разрешающей способности оптической литографии является использование фазосдвигающих масок. Для обычных масок фронт волны после прохождения двух соседних отверстий маски может быть представлен условным набором амплитуд $+1, 0, +1$ (рис. 4.77). Однако ввиду дифракционных эффектов наблюдается рассеяние излучения и “размытие” максимумов. В результате интенсивность светового потока в каждой точке подложки определяется как сумма световых потоков, прошедших через каждую из щелей, и представляет собой систему частично перекрывающихся максимумов. Освещенность точки между соседними щелями зависит от расстояния между ними, толщины маски, расстояния между маской и подложкой, когерентности излучения и т.д. Эти параметры и определяют разрешающую способность системы в целом (т.е. минимальное расстояние между соседними наносимыми элементами). Увеличения разрешающей способности можно добиться с использованием фазосдвигающих масок (рис. 4.77). Часть щелей таких масок покрывают веществом, сдвигающим фазу волны пропущенного излучения на π . Благодаря этому два потока квантов, прошедшие через соседние щели, находятся в противофазе, а фронт волны выражается условным набором амплитуд $+1, 0, -1$.

При этом, несмотря на рассеяние излучения, суммарная амплитуда волн, прошедших через соседние отверстия, и, соответственно, интенсивность облучения подложки между соседними максимумами проходит через ноль. Таким образом, использование фазосдвигающих масок позволяет более четко разделить элементы микросхемы, что, в конечном счете, сказывается на разрешающей способности метода и, как следствие, минимальных размерах элементов.

Несмотря на то, что использование фазосдвигающих масок было разработано еще в 1982 г., в промышленном произ-

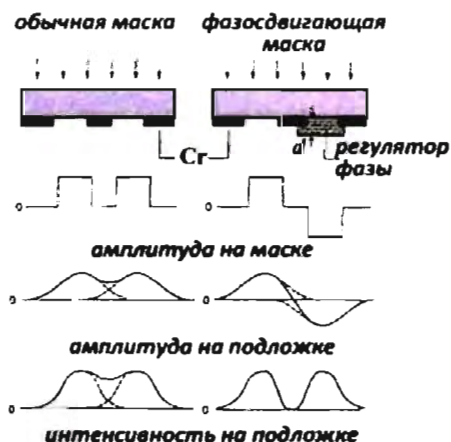


Рис. 4.77. Распределение интенсивности освещения и амплитуды фронта световой волны для масок без фазового сдвига и фазосдвигающей маски

водстве микропроцессоров этот метод нашел применение лишь 17 лет спустя (1999 г., Intel). Сегодня фазосдвигающие маски используются для производства транзисторов по технологии MOSFET с 30-нанометровой длиной затвора (длина волны излучения 248 нм).

4.6.2.3. Внеосевая литография

Помимо использования фазосдвигающих масок и уменьшения длины волны излучения разрешающую способность литографических процессов можно увеличить с помощью внеосевого освещения. Этот метод широко известен как способ увеличения контраста в оптических микроскопах. В обычных схемах

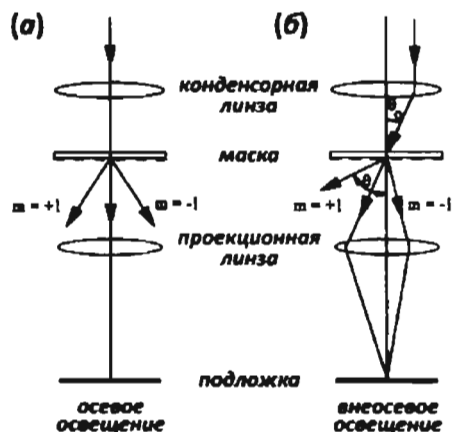


Рис. 4.78. Схема внеосевой литографии

вследствие дифракции при прохождении щели маски формируется расходящийся пучок, причем только не изменившие направления кванты несут информацию о ее реальной структуре (рис. 4.78а). При внеосевом освещении луч проходит не через центр линзы, а под некоторым углом, в результате чего на фокусирующую линзу, расположенную за маской, попадает не весь пучок, а только его часть (рис. 4.78б). Таким образом, «вырезая» часть расходящегося пучка, метод внеосевой литографии позволяет снизить интенсивность рассеяния и «увидеть» более мелкие элементы.

4.6.2.4. Оптические схемы. Материалы оптических систем

Материалы линз и оптических систем обычно подбирают, исходя из величин длин волн используемого излучения и общей геометрии установки. Существуют две принципиально различные схемы проекционной оптической литографии.

Первая схема основана на применении преломляющей оптики – путь луча и его фокусировка определяются системой линз (рис. 4.79а). При такой схеме луч проходит сквозь маску и линзы, что может заметно сказаться на интенсивности излучения. Этот метод требует тщательного подбора материала линз, прозрачных в диапазоне используемых длин волн. Тем не менее, даже незначительное поглощение приводит к увеличению температуры, что сопровождается значительным изменением размеров линз вследствие температурного расширения. Так, для кварцевого стекла, используемого в оптических системах на длине волны 193 нм и имеющего коэффициент температурного расширения (КТР) $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (что в 20 раз меньше, чем у большинства силикатных стекол), при изменении

температуры на 1° смещение проецируемого изображения может достигать 5 нм, что составляет более 10% предельно допустимого отклонения технологии 0,25 мкм. В качестве альтернативы кварцевому стеклу могут быть использованы кристаллические материалы, например CaF_2 . В этом случае, помимо требования к КТР оптических элементов, накладывается ограничение на количество допустимых дефектов материала. Очевидно, что ошибки проецирования, обусловленные температурным расширением и дефектами структуры оптических материалов, возрастают с увеличением количества линз, что накладывает естественное ограничение на размеры оптической системы. В некоторых случаях эффект температурного расширения линз нивелируют путем подбора материалов с различными КТР.

Другая схема проецирования рисунка на подложку основывается на использовании отражающей оптики – системы выпуклых и вогнутых зеркальных поверхностей (рис. 4.79б). В этом случае возможно использование отражающих масок, часть поверхности которых эффективно рассеивает (редко – поглощает) излучение. Тогда области с высокой отражающей способностью соответствуют освещенным участкам поверхности, а с низкой – затемненным. Преимуществом зеркальной оптической системы является высокая пропускная способность в

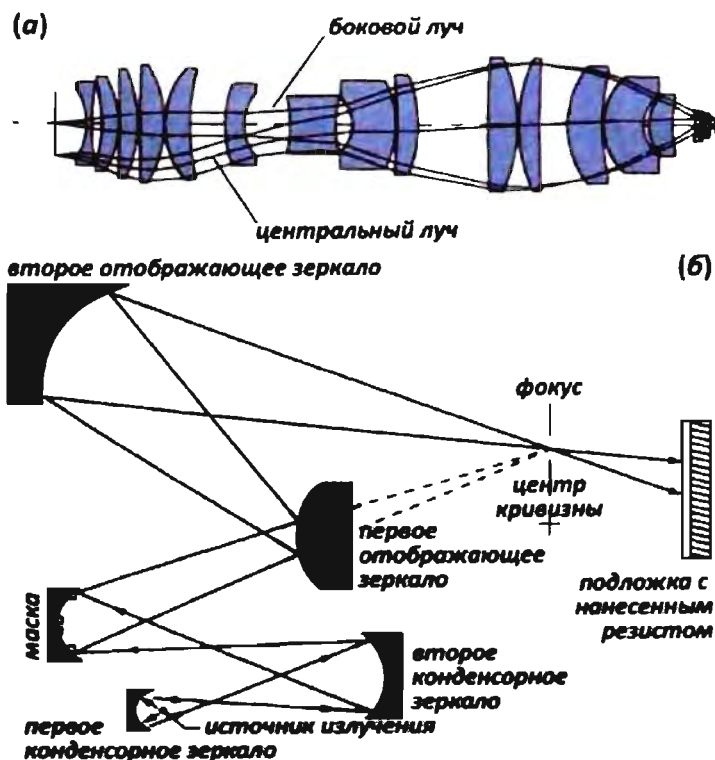


Рис. 4.79. Схемы установок, использующих преломляющую (а) и отражающую (б) оптику

широком диапазоне длин волн. Однако применение зеркал требует наличия двух и более оптических осей, что делает установку более громоздкой, а ее настройку – более сложной. Кроме применения отражающей и преломляющей оптических схем, возможно создание зеркально-линзовой системы, совмещающей в себе обе методики фокусировки луча.

В области жесткого УФ-излучения с диапазоном длин волн 10 – 15 нм (EUV-литография) в качестве зеркал используются брегговские отражатели – структуры с чередующимися слоями материалов, имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Обычно толщина таких слоев составляет $\lambda/4$.

4.6.2.5. Материалы резистов

Непрерывным атрибутом оптической литографии является наличие резиста. В большинстве случаев в качестве резиста выступают полимеры, претерпевающие

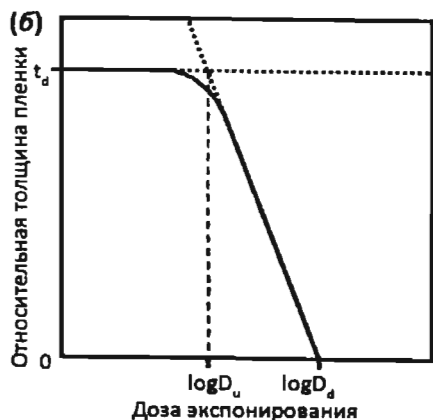
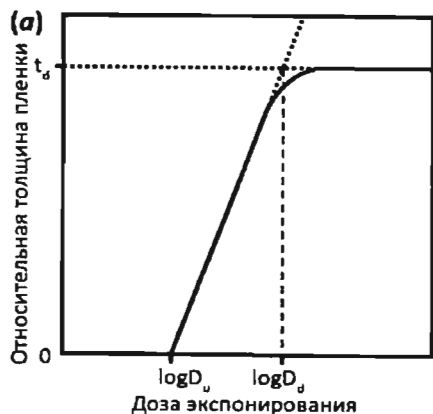


Рис. 4.80. Типичная зависимость толщины пленки от дозы экспонирования (а – «негативный» резист, б – «позитивный» резист)

изменения под действием света. Как упоминалось ранее, в зависимости от реакции на излучение резисты делятся на «позитивные» и «негативные». Любые резисты состоят из трех частей: смолы, которая выступает в качестве связующей компоненты и определяет механические свойства резиста, фотоактивной компоненты и растворителя.

Необходимым условием получения высокого контраста с помощью подбора резиста является резкий скачок растворимости в зависимости от времени/интенсивности освещения участка. Для «негативного» резиста толщина пленки резиста, оставшейся после ее растворения, зависит от дозы облучения таким образом, что резист полностью растворяется при облучении дозой меньшей, чем D_u , и остается практически неизменной относительно исходной толщины пленки t_d при облучении дозой, большей D_d (рис. 4.80). Для позитивного резиста наблюдается обратная ситуация. Наличие такого скачка растворимости облученного резиста позволяет получать достаточно четкий рельеф поверхности, тогда как в случае линейной зависимости

растворимости от дозы облучения наблюдается размытие рельефа поверхности, что сильно понижает разрешающую способность.

Для литографии на G- и I-линиях ртути в качестве «позитивного» резиста используется система новولاка/диазонафтокинон (novolac/diazonaphthoquinones(DNQ)). Новولاка выступает в качестве «смолы», взаимодействующей с водными растворами оснований. DNQ является фотоактивной компонентой и ингибитором растворения. В процессе взаимодействия с квантами света происходит реакция, приводящая к разрушению DNQ и образованию продукта, который растворяется в щелочах более чем в 100 раз быстрее, чем исходная смесь. Это позволяет быстро растворить освещенные части резиста, таким образом формируя рисунок на поверхности подложки.

«Негативный» фоторезист обычно содержит бис-арилазид (bys-arylazide) в качестве фотоактивного компонента и полимер, который не подвержен действию света и хорошо растворяется в неполярных растворителях. При облучении фотоактивный компонент образует радикал, способный вступать в реакцию с полимером и образующий мостики между полимерными цепями, что значительно уменьшает их растворимость. Таким образом, растворяются в первую очередь неосвещенные участки резиста, содержащие неразветвленные и несшитые молекулы.

4.6.3. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ)

В качестве фактора, модифицирующего поверхность подложки или резиста, может быть использован поток заряженных частиц – электронов или ионов. Общая схема установок проекционной электронно-лучевой литографии включает источник электронов, электростатические линзы, формирующие нерасходящийся пучок, маску и подложку, свободно перемещаемую в плоскости, перпендикулярной направлению пучка.

Основными преимуществами метода электронно-лучевой литографии является высокая разрешающая способность (~1 нм) и возможность варьировать энергию элементарных частиц в широких пределах. Так, поток электронов может быть легко сфокусирован в пучок с размером «пятна» менее нанометра, а ускоряющее напряжение может достигать сотен кВ. Следует отметить, что на разрешение метода электронно-лучевой литографии практически не накладываются дифракционные ограничения, поскольку длина волны электрона по де Бройлю уже при разности потенциалов 15 кВ составляет 10^{-2} нм. В отличие от оптических методов, использование электронно-лучевой литографии позволяет применять как классическую литографическую схему с использованием масок (проекционная литография), так и непосредственно формировать рисунок направленным электронным пучком (безмасочная литография). Кроме того, ввиду схожести механизмов химической модификации резиста под действием жесткого УФ-излучения и пучка электронов, материалы для оптической литографии могут использоваться в методе ЭЛЛ.

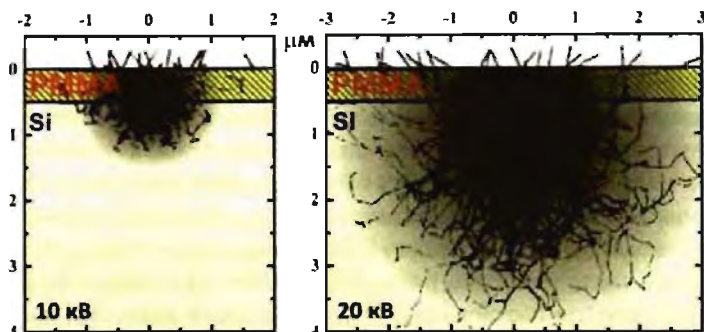


Рис. 4.81. Расчет движения электрона в материале резиста и подложки (кремний) для ускоряющего напряжения 10 кВ и 20 кВ

Основными недостатками этого метода являются высокая глубина проникновения электронов в облучаемый материал и процессы генерации вторичных электронов в объеме резиста, что приводит к значительному размытию экспонированных областей (рис. 4.81). Кроме того, поглощение электронов ведет к значительному разогреву маски, что в конечном счете отрицательно сказывается на качестве «рисунка». Чтобы уменьшить влияние электронного пучка приходится либо уменьшать его интенсивность (увеличение экспозиции), либо уменьшать ускоряющее напряжение (уменьшение разрешения).

4.6.3.1. SCALPEL

Указанные недостатки можно устранить путем применения специальных рассеивающих масок. В этом случае области маски с высокой рассеивающей способностью соответствуют затемненным участкам поверхности, а области, не рассеивающие электронный пучок, – освещенным участкам. Избыточный фон, образованный рассеянными электронами, можно исключить, расположив диафрагму в фокальной плоскости собирающей линзы (рис. 4.82а). Данная мето-

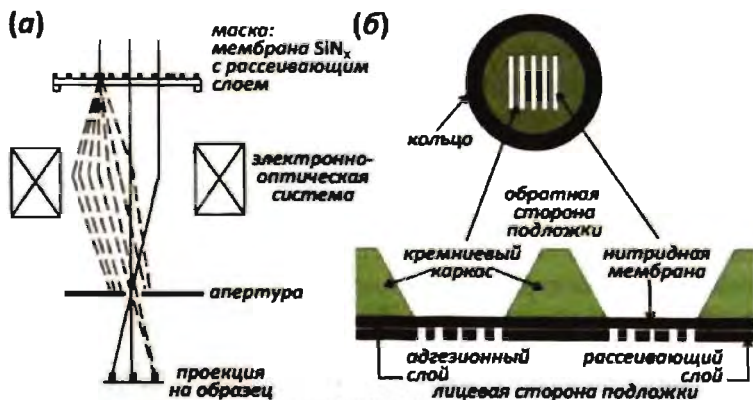


Рис. 4.82. Технология SCALPEL. Схема оптической системы (а) и структура масок (б)

дика получила название SCALPEL – сокращение от электронной литографии с ограничением угла проекции (Scattering with Angular Limitation Projection Electron Lithography). Принципиальная структура масок для технологии SCALPEL представлена на рис. 4.826.

4.6.4. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)

Альтернативой методу ЭЛЛ является ионно-лучевая литография. Несмотря на более сложную схему генерации и фокусировки ионного пучка, а также его меньшую интенсивность, этот метод обладает несомненным преимуществом по сравнению с электронно-лучевой литографией ввиду малой глубины проникновения ионов в резист и практически полного отсутствия генерации вторичных ионов. Поскольку ионный пучок фактически является потоком вещества, то изменяя энергию ионов, можно добиться не только направленной модификации резиста, но и внедрения ионов в приповерхностный слой подложки или создания планарных структур на ее поверхности.

Схема проекционной ионно-лучевой литографии полностью аналогична установкам ЭЛЛ. Поскольку глубина проникновения ионов в материал относительно невелика и даже тонкая мембрана способна значительно снизить интенсивность проходящего пучка, необходимым требованием к маскам ИЛЛ является отсутствие вещества в прорезях. Такая структура маски не позволяет получать циклические структуры на поверхности подложки (например, кольцо). Поэтому в большинстве случаев проекционная ионно-лучевая литография требует применения системы масок для каждого фрагмента рисунка.

В настоящее время проекционная ионно-лучевая литография позволяет достигать разрешения до 50 нм. Поскольку такое разрешение не является теоретическим пределом метода, а дальнейшее его увеличение связано в основном со сложностью технической реализации, предполагается, что в ближайшем будущем минимальные размеры получаемых структур будут плавно уменьшаться. Помимо применения в микроэлектронике (микросхемы, процессоры, модули оперативной памяти) ионно-лучевая литография является перспективным методом для производства устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Уже создан прообраз такого устройства – для получения поверхности с упорядоченным расположением магнитных доменов заданного размера была использована многослойная структура, содержащая кобальт и платину, бомбардировка которой тяжелыми ионами приводила к смещению слоев в экспонированных областях и образованию магнитного сплава CoPt , что позволило контролируемо изменять магнитные свойства подложки.

Другим подходом к формированию заданной структуры на поверхности подложки является непосредственное облучение выбранных областей с использованием сфокусированного пучка ионов.

4.6.5. Безмасочная литография (direct writing)

Методы безмасочной литографии представляют особый интерес для создания прототипов микро- и наноустройств и, главное, масок для классической литографии. Эти методы не требуют заранее подготовленного «шаблона», а структура поверхности подложки полностью определяется программой, управляющей процессом модификации поверхности. Специфика метода состоит в последовательном «прорисовывании» каждого элемента, аналогично письму пером по бумаге (отсюда и англ. название метода – «direct writing»). В качестве подобного нанометрового «пера» могут выступать направленные пучки заряженных частиц (электроны или ионы) или зонды атомно-силового микроскопа. Заряженный пучок или зонд АСМ скользит по поверхности образца, оставляя след на резисте, после чего материал подвергается обработке, позволяющей растворить модифицированный резист и получить заданный рельеф поверхности. Использование метода безмасочной литографии предполагает большие затраты времени и наличие сложных установок как для нанесения рисунка на поверхность, так и для управления «пером». Поэтому данная методика не получает широкого распространения для изготовления планарных схем в промышленных масштабах. Тем не менее, она находит широкое применение для решения научно-исследовательских задач.

Методы безмасочной литографии можно условно разделить по типу воздействия на резист:

- воздействие потоком заряженных частиц (электронов или ионов),
- механическое воздействие (зонд атомно-силового микроскопа),
- пространственно ограниченное химическое воздействие (локальное окисление подложек с помощью зонда сканирующей туннельной микроскопии).

4.6.5.1. Воздействие сфокусированным пучком заряженных частиц, FIB-литография

В целом схема литографической установки с применением сфокусированных потоков ионов схожа с устройством просвечивающего электронного микроскопа. Заряженные частицы проходят систему фокусирующих линз и попадают на образец. В целях упрощения установки обычно перемещается не пучок, а подложка под ним. Положение образца и его перемещения задаются с предельно возможной точностью (часто с помощью пьезодвигателей). Во избежание влияния внешнего воздействия систему оснащают защитой от вибраций. Для независимого контроля поверхности систему часто оснащают сканирующим микроскопом.

На рис. 4.83 показаны структуры, полученные литографией с применением сфокусированного электронного (разложение пленки AlF_3) и ионного (травление кремния ионами Ga^+) пучка.

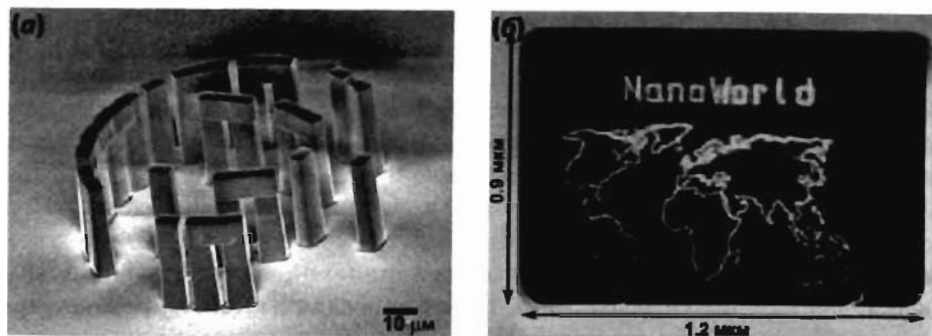


Рис. 4.83. Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного (а) и электронного (б) пучка

Ионно-лучевая литография оказывается более предпочтительным методом по сравнению с ЭЛЛ из-за меньшего размытия границ освещенной области и возможности непосредственного использования ионного пучка для направленного переноса вещества от источника к подложке. Литографические установки с использованием сфокусированного ионного пучка позволяют работать в нескольких режимах (нанесение вещества, “допирование” подложки, воздействие на резист, вытравливание подложки быстрыми ионами), которые переключаются путем изменения ускоряющего напряжения.

Одной из сфер применения литографии с использованием направленного ионного пучка является изготовление и исправление дефектов масок для классических литографических процессов. Так как производство масок сопряжено с технологическими трудностями, а также большими временными и финансовыми затратами, незначительные дефекты маски, полученные в ходе ее использования, выгодно исправлять с помощью FIB-литографии (Focused Ion Beam), нежели менять маску полностью. В отличие от других типов воздействия на наноровне, литография с применением сфокусированного ионного пучка позволяет использовать несколько модифицирующих поверхность методов. Кроме того, установка подобного рода обычно оснащается уникальной системой контроля поверхности, что дает возможность направленно и локально изменять свойства образца. Литография фокусированным ионным пучком часто применяется для создания прототипов наноустройств, наноактюаторов, подвода контактов к единичным углеродным нанотрубкам и т.д. На сегодняшний день максимальная разрешающая способность метода составляет около 8 нм (в режиме травления), причем дальнейшее улучшение разрешения сопряжено, в основном, с улучшением сходимости ионного пучка. Современные комплексы управления позволяют создавать и исправлять трехмерные объекты, непосредственно загружая трехмерную модель в программное обеспечение комплекса, которое проводит все необходимые расчеты и выполняет операции травления и нанесения вещества, сводя к минимуму работу оператора.

4.6.5.2. Механическое воздействие зондом СЗМ

Локальное воздействие на поверхность подложки зондом сканирующего зондового микроскопа можно производить в нескольких режимах: механическая модификация поверхности, перенос материала зонда на образец и перенос материала образца на зонд. Механическое воздействие в свою очередь также подразделяется на 2 группы: статическое (наногравировка) и динамическое (наночеканка). При осуществлении наногравировки с использованием методики обычной контактной силовой микроскопии зонд микроскопа перемещается по поверхности подложки с достаточно большой силой прижима, так что на подложке (резисте) формируется рисунок в виде царапин. Преимуществом метода наногравировки по сравнению с электронно- и ионно-лучевой литографией является простота реализации, а также отсутствие глубокого воздействия на подложку. К недостаткам метода следует отнести возможность случайных торсионных изгибов кантилевера, приводящих к краевым неоднородностям рисунка.

В случае динамической нанолитографии (наночеканки) модификация поверхности происходит за счет формирования углублений на поверхности колеблющимся зондом (полуконтактный метод сканирования). Такой метод нанолитографии свободен от сдвиговых и торсионных искажений и позволяет производить визуализацию сформированного рисунка без серьезного воздействия на поверхность подложки или резиста.

4.6.5.3. Наноокислирование

Альтернативой непосредственному механическому воздействию зондом СЗМ на подложку или нанесенный резист является модификация поверхности с помощью электрических импульсов. Это становится возможным благодаря приложению разности потенциалов между зондом и проводящей подложкой. В результате такого воздействия, изменяя потенциал, можно направленно менять

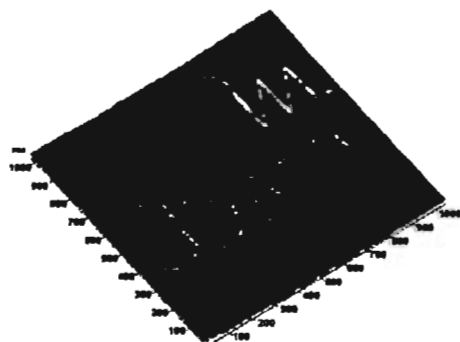


Рис. 4.84. Топография дорожек диоксида титана на титановой подложке, полученных окислением с помощью СЗМ (МИЭТ, 2000 г.)

структуру и химический состав поверхности. Примером подобного воздействия на подложку может служить «рисунку», полученный анодным окислением пленки аморфного титана с помощью СЗМ (рис. 4.84). На подложке были сформированы полосы диоксида титана шириной ~ 8 нм.

Помимо непосредственного изменения химического состава проводящей подложки возможно электрохимическое воздействие кантилевером на материал резиста. Как и в классической литографии, после модификации резист может быть

удален дополнительной химической обработкой (вытравливанием).

Возможность контролируемой химической модификации поверхностных адсорбционных слоев позволяет несколько модифицировать методику эксперимента и получать более сложные и разнообразные наноструктуры. Так, если молекулярную пленку углеводорода, химически связанного с поверхностью кремниевой подложки, окислить до образования (COOH)-групп, заменить ионы водорода на катионы металла и провести восстановление, то образующийся металлический слой будет в точности повторять траекторию движения кантилевера (рис. 4.85).

4.6.6. Технологии нанопечати

Печатная нанолитография несколько обособлена от других литографических методов из-за принципиально иного подхода получения заданной структуры на поверхности материала. Этот метод наиболее близок к классической литографии ввиду непосредственного контакта маски и модифицируемой поверхности. В отличие от методов проекционной литографии в печатной нанолитографии рисунок переносится на поверхность с помощью твердого штампа, а образующаяся структура задается механическими деформациями. В отдельных случаях к методам нанопечати также относят нанесение рисунка с использованием зондовых микроскопов, однако применение СЗМ не позволяет применить эту методику для массового производства наноструктур, ввиду ее крайне низкой производительности.

Основным недостатком этого метода является использование высоких давлений, что приводит к значительным напряжениям в маске и ее быстрому износу. В целях уменьшения давления, прикладываемого к штампу, возможно использование модифицированных методик нанопечати.

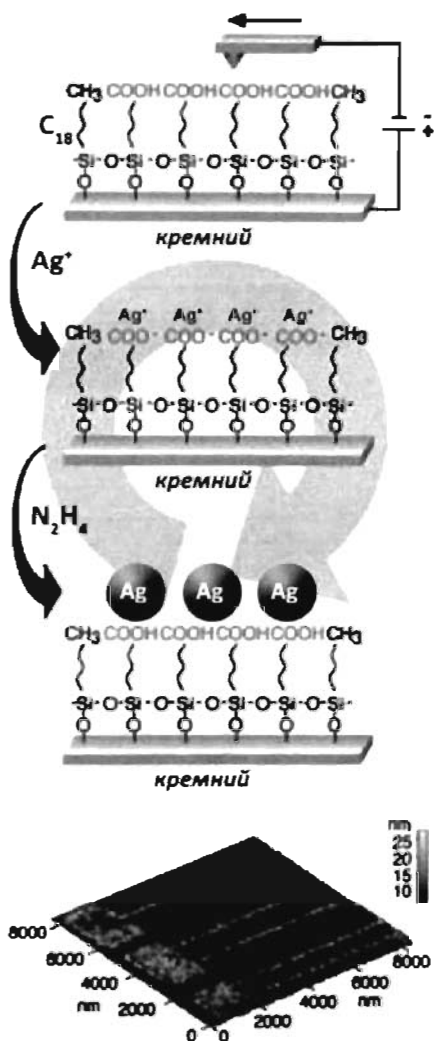


Рис. 4.85. Использование модифицированного резиста для формирования частиц серебра на подложке

4.6.6.1. Метод горячего тиснения (hot embossing technique)



Рис. 4.86. Печатная нанолитография. Метод горячего тиснения

Использование вязкотекучих резистов (стекло) позволяет уменьшить давление, прикладываемое к штампу, путем уменьшения вязкости материала с повышением температуры обработки. Для размягчения резиста обычно используют температуру, несколько превышающую температуру стеклования (обычно на 20-50°). В этом случае резист превращается в вязкую жидкость, растекающуюся под давлением. Сам процесс печати ведут под давлением 40-150 бар. В качестве резиста обычно используют материалы с малым коэффициентом термического расширения и низкой сжимаемостью. Толщина слоя резиста обычно составляет 50-250 нм. Значительную роль играет химическая совместимость материала подложки и резиста, а именно, отсутствие их взаимодействия при повышенной температуре. Для лучшего удаления штампа после нанесения рисунка часто необходимо использование специальных разделительных составов, что позволяет уменьшать адгезию между штампом и резистом в ходе печати. Дальнейшую модификацию поверхности подложки

проводят с использованием обычных методов химического или ионного травления, подбираемых в зависимости от материала подложки.

4.6.6.2. Использование полимеризации резиста

Несмотря на все преимущества метода горячего тиснения, этот процесс требует длительных времен нагрева и остывания образца. Альтернативным подходом является непосредственная полимеризация жидкого резиста под действием ультрафиолетового излучения при наложении штампа. Очевидно, что в этом случае штамп должен быть прозрачен в ультрафиолетовой области спектра. В качестве материала штампа чаще всего используют обычный оптический кварц, так как необходимое давление на резист составляет всего 0,04 – 1 бар.

В свою очередь в качестве материала резиста используют вещества с низкой вязкостью, активно взаимодействующие с ультрафиолетовым излучением: мономерные или олигомерные органические молекулы, способные к полимеризации под действием света. Основные трудности при реализации метода полимеризации резиста заключаются в необходимости тщательной дегазации системы ввиду возможного формирования пузырьков газа между штампом и резистом, что приводит к неточной передаче «рисунка» на подложку. Печатная нанолитография с применением ультрафиолетового излучения находит широкое применение для малосерийного производства микросхем и микроэлектромеханических устройств и часто используется в малых инновационных компаниях ввиду простоты реализации и экономичности метода.

Основные характеристики, а также преимущества и недостатки рассмотренных выше методов приведены в сводной таблице 4.4.

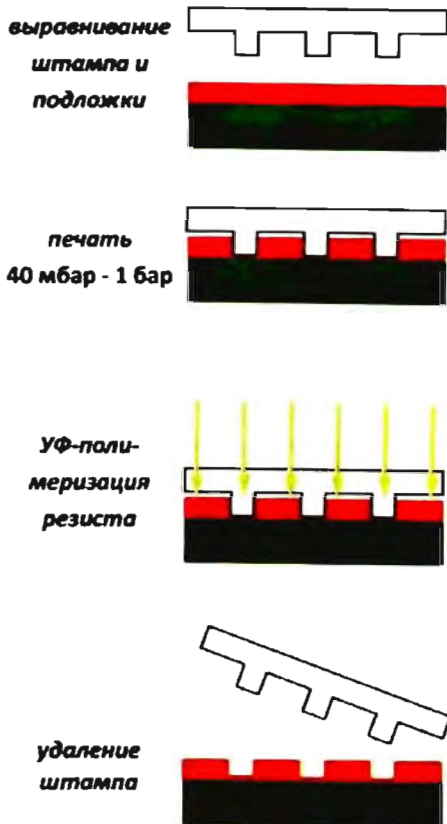


Рис. 4.87. Печатная нанолитография с применением полимеризации резиста

Таблица 4.4. Сравнительные характеристики литографических методов.

Характеристики	Литографический метод							Печатная литография
	Оптическая литография			Электронно-лучевая литография		Ионно-лучевая литография		
	UV-DUV	EUV	Рентген	Проекционная	Направленный пучок	Проекционная	Направленный пучок (FIB)	
Получаемое разрешение (реальное/теор.)	60-50 нм (F ₂) / ~50 нм*	- / 30-10 нм**	- / < 10 нм	~ 30 нм / атомарнос	< 10 нм / атомарнос	Травление – до 40 нм, допирование до 60 нм	10 нм / < 5 нм***	10 нм/
Производительность	+	+	+	+	-	+/-	-	+/-
Промышленное использование	+	-	-	+	-	+/-	+	+
Перспективы развития	Уменьшение длин волн	Замена UV-DUV	Замена UV-DUV и EUV	Для исследовательских целей, производства масок	Для исследовательских целей, производства масок	Для исследовательских целей, производства масок	Для исследовательских целей, производства и регенерации масок	Увеличение разрешения масок
Возможная оптимизация	Фазосдвигающие маски, внесосевая литография	Компактный источник высокой мощности	Компактный источник высокой мощности	SCALPEL	Усовершенствование систем фокусировки	Компактный источник высокой мощности	Компактный источник высокой мощности	Использование нагрева или UV
Отличительные особенности	Наиболее используемый тип литографии	Предполагаемая замена современным методам литографии	Предполагаемая замена современным методам литографии	Возможность достижения атомарного разрешения	Возможность достижения атомарного разрешения	Возможность допирования и травления подложки	Возможность допирования и травления подложки, послыйный рост	Не требует сложного оборудования

* ограничено длинами волн, на которых материалы оптической схемы поглощают излучение

** нет источника с параметрами, необходимыми для промышленного применения

*** дефокусирующее действие объемного заряда

Контрольные вопросы:

1. Какие условия получения наночастиц функциональных материалов были предложены Я. Фендлером? Какие исключения существуют из этих правил?
2. По каким принципам проводят классификацию методов синтеза? В чем суть подходов «Top-down» и «Bottom-up»? Каковы основные признаки химических и физических методов синтеза наночастиц?
3. Перечислите основные методы получения наноматериалов.
4. Перечислите основные параметры, которые влияют на свойства материала, полученного методом газофазного синтеза.
5. Дайте определение “золь-гель метода” получения наноматериалов.
6. Перечислите основные недостатки “золь-гель метода”.
7. В чем суть гидротермального метода синтеза материалов?
8. Перечислите основные типы нанореакторов.
9. Опишите схему синтеза наноматериалов с использованием мицелл на примере образования кластеров CdS.
10. Что такое микроэмульсии и миниэмульсии? Каким образом их используют для получения наночастиц? Приведите примеры.
11. Почему при получении функциональных материалов важно, чтобы они состояли из наночастиц с узким распределением по размерам? Какие существуют методы разделения наночастиц по размерам? В чем состоят их ограничения?
12. Какие преимущества может дать возможность получать блоки или массивы наночастиц с самопроизвольно возникающей упорядоченностью? В каких областях это может быть использовано?
13. В чем состоят преимущества и недостатки процессов получения ансамблей наночастиц методом самосборки по сравнению с манипулированием отдельными частицами?
14. Каковы основные признаки консервативной и диссипативной самоорганизации?
15. Почему для возникновения самоорганизации в системе необходимо наличие как минимум двух градиентных полей? Какие ограничения накладываются на эти поля?
16. Оцените диаметр «валиков», образующихся в прямоугольном стеклянном сосуде при нагревании масла с плотностью 3 г/см^3 , вязкостью $0,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$, коэффициентом термического расширения $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, коэффициентом теплопроводности $0,7 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и теплоемкостью $290 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$, если разность температур на верхней и нижней поверхностях составляет 20°C (верхняя поверхность масла закрыта стеклом).
17. К какому типу самоорганизации относится образование массивов из наночастиц? Какие силы способствуют самоорганизации наночастиц в массивы? Какие условия необходимы для формирования таких массивов?

18. К 20 мл коллоидного раствора наночастиц PbSe в оболочках из олеиновой кислоты диаметром 5,4 нм (вместе с оболочкой) с концентрацией частиц $4 \cdot 10^{-6}$ М добавили 1,6 мл коллоидного раствора наночастиц Fe₂O₃ в оболочках из три-октилфосфина с концентрацией наночастиц $5 \cdot 10^{-5}$ М, а затем медленно удалили растворитель. Какому структурному типу будет соответствовать упорядочение наночастиц в массиве? Какие структурные типы будут наблюдаться, если размер частиц Fe₂O₃ будет 6,8, 8,3, 12,0 нм? Указание: для решения этой задачи необходимо знать границу соотношений радиусов анионов и катионов для структурных типов бинарных кристаллов с соответствующей стехиометрией.
19. Кратко опишите структуру цеолитов. Из каких «строительных блоков» она состоит? Каким образом можно изменять состав цеолитов, не изменяя при этом их структуры?
20. Какие структурные типы цеолитов могут быть использованы для синтеза наночастиц? Чем определяется размерность наноструктур, синтезируемых в матрицах цеолитов?
21. Каким образом можно получать мезопористые материалы с заданной структурой и размером пор? Как можно управлять структурными параметрами таких материалов?
22. Какие существуют подходы к получению наночастиц различных материалов в матрице мезопористого оксида кремния?
23. Опишите структуру пористых пленок оксида алюминия, полученных анодным окислением. За счет каких процессов образуется пористая структура? каким образом можно управлять параметрами пористой структуры?
24. Какие преимущества и недостатки имеет анодный оксид алюминия при его использовании в качестве матрицы для синтеза наночастиц?
25. Какие преимущества и недостатки имеют методы синтеза наночастиц в твердофазных матрицах?
26. Назовите примеры нульмерных, одномерных, двумерных и трехмерных твердофазных нанореакторов.
27. В чем состоят преимущества и недостатки использования соединений переменного состава (алюмосиликатов, СДГ) при их использовании в качестве нанореакторов для получения наночастиц?
28. Для чего могут быть использованы наноматериалы, полученные на основе твердофазных нанореакторов? Для каких применений важна монодисперсность и параметр анизотропии наночастиц; в каких случаях эти параметры не имеют принципиального значения?
29. Каковы ограничения оптической литографии? Какие существуют способы преодоления этих ограничений?
30. В чем состоят преимущества и недостатки использования литографических методов получения наноструктур по сравнению с методами самоорганизации?
31. Какова специфика безмасочных методов литографии по сравнению с оптическим, электронно-лучевым и ионно-лучевым методами?

Дополнительная литература:

1. Шуккив Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учебник для студентов вузов. М.: Высшая школа, 2006. 444 с.
2. <http://www.microfluidicscorp.com>
3. <http://www.nanotech-now.org>
4. Ruzette A.-V., Leibler L. Block copolymers in tomorrow's plastics. // Nature Materials. 2005. Vol. 4. P. 19.
5. <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>
6. Пригожин И.Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой. 6-е изд. М.: ЛКИ, 2008. 296 с.
7. Rotello V. Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology (Nanostructure Science and Technology), Springer, 2003. 300 p.
8. Talapin D.V., Murray C.B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. // Science, 2005, V. 310, 86-89
9. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731–763.
10. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
11. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. // Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
12. Михайлов О.В. Что такое темплатный синтез. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 42–50.
13. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов. // Успехи химии. 2004, Т.73, №9, С.974-998.
14. Schalley C.A., Vögtle F., Dötz K.H. Templates in Chemistry II (Topics in Current Chemistry, V. 248). Berlin: Springer, 2005.
15. Sayari, Jaroniec M., Pinnavaia T.J. Nanoporous Materials II (Studies in Surface Science and Catalysis). Elsevier Science. 2000. 916 p.
16. Трековые наномембраны нового поколения. // В мире науки. 2005. № 12. С. 35. (<http://www.sciam.ru/article/2841/>).
17. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
18. Adsorbents: Fundamentals and Applications, 7. Zeolites and Molecular Sieves / Edited by Ralph T. Yang, John Wiley & Sons Inc., 2003.
19. Nanoelectronics and Information Technology. 2.9 – Technology and Analysis: Lithography // Ed. by R. Waser, Wiley-VCH, Germany. 2005.
20. Guo L.J. Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements. // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 495–518.
21. Watt F., Breese M.B.H., Bettiol A.A., van Kan J.A. Proton beam writing. // Materials Today. 2007. Vol. 10, N 6. P. 20–29.
22. Watt F., Bettiol A.A., van Kan J.A., Teo E.J., Breese M.B.H. Ion Beam Lithography And Nanofabrication: A Review. // International Journal of Nanoscience. 2005. Vol. 4, N 3. P. 269–286.

ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

5.1. Сканирующая зондовая микроскопия.....	296
5.1.1. Сканирующая туннельная микроскопия	298
5.1.2. Атомно-силовая микроскопия.....	301
5.2. Автоионная микроскопия.....	307
5.3. Методы электронной микроскопии.....	308
5.3.1. Формирование изображения	311
5.3.2. Возможности электронной микроскопии	314
5.4. Спектроскопические методы	318
5.4.1. Радиоспектроскопия.....	318
5.4.2. ИК- и КР- спектроскопия.....	324
5.4.3. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия	329
5.4.4. Мессбауэровская спектроскопия	333
5.5. Дифракционные методы исследования.....	334
5.5.1. Основы теории дифракции	334
5.5.2. Дифракция на кристаллических решетках	337
5.5.3. Дифракция в аморфных веществах	338
5.5.4. Размерные эффекты в дифракционных картинах наноструктур	339
5.5.5. Характеризация функциональных свойств наносистем дифракционными методами	343

5.1. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен в 1982 году Г. Биннигом и Г. Рорером, работавшими в Цюрихском отделении фирмы IBM. В 1986 году Г. Бинниг и Г. Рорер получили Нобелевскую премию за создание пьезодвигателя, способного перемещать зонд с шагом в доли ангстрема. С появлением СТМ, а впоследствии атомно-силового микроскопа и других модификаций сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) стало возможным

сделать важный шаг вперед в изучении наномира. Современные методы зондовой микроскопии позволяют обследовать рельеф, состав и структуру поверхности с разрешением в доли ангстрема, «видеть» и перемещать единичные атомы и молекулы. За последнее десятилетие применение зондовой микроскопии позволило значительно расширить познания в различных областях физики, химии и биологии.

Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии является взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью. Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца. Так, для сканирующей туннельной микроскопии откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для атомно-силовой микроскопии – вандерваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае магнитно-силовой микроскопии зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в микроскопии ближнего поля оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов и т.д. В общем случае взаимодействие зонда со сканируемой поверхностью носит сложный характер. Обычно для исследования конкретного образца выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов.

Процесс сканирования осуществляется с помощью системы пьезодвигателей. Обычно проводится линейная (построчная) развертка прямоугольного или квадратного участка поверхности по координатам X и Y . Положение иглы в каждой точке описывается двумя координатами X_i , Y_j , тогда как измеряемый сигнал коррелирует с положением зонда над образцом с координатой Z_k . В зависимости от принципа измерения сигнала различают два способа исследования поверхности методом СЗМ (рис. 5.1).

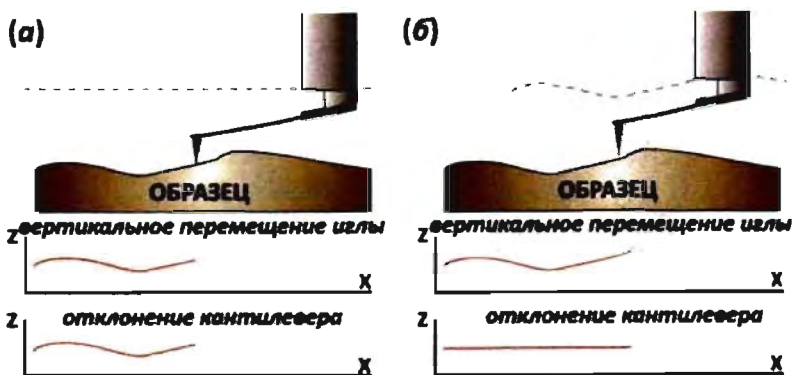


Рис. 5.1. Разновидности контактной АСМ: а) метод постоянной высоты б) метод постоянного взаимодействия (www.nimdt.ru)

Метод постоянной высоты заключается в измерении величины рабочего взаимодействия в процессе сканирования при постоянном расстоянии между зондом и поверхностью образца (координате Z). В результате получают зависимость интенсивности сигнала $I|_{Z=\text{const}}(X, Y)$ от положения зонда над образцом (по координатам X и Y).

Метод постоянного взаимодействия заключается в измерении координаты зонда Z над образцом в процессе сканирования при постоянной интенсивности рабочего взаимодействия, которое фиксируется через систему обратной связи. В результате получают зависимость расстояния между зондом и поверхностью образца $Z|_{I=\text{const}}(X, Y)$ при постоянной интенсивности сигнала от положения зонда над образцом (по координатам X и Y). Однако в этом случае полученный массив данных не отображает реальной картины топографии поверхности. Метод постоянного взаимодействия обычно используется для исследования корреляции топографического контраста с другими типами рабочих взаимодействий (такими, как, например, ориентация магнитных доменов, напряженность электростатического поля над образцом и т.д.).

5.1.1. Сканирующая туннельная микроскопия

В сканирующем туннельном микроскопе пьезодвигатели приближают атомно-острую металлическую иглу к проводящей поверхности образца (см. рис. 5.2). Между иглой и поверхностью прикладывается напряжение от десятых долей до единиц вольт. На расстоянии порядка 1 нм между атомами иглы и образца начинается протекание туннельного тока. Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца: так, при напряжении между иглой и образцом около 1 В и сближении зонда с поверхностью с 1,5 до 0,8 нм (примерно в 2 раза) ток изменяется от единиц пикоампер до десятков наноампер (в 10 тысяч раз).

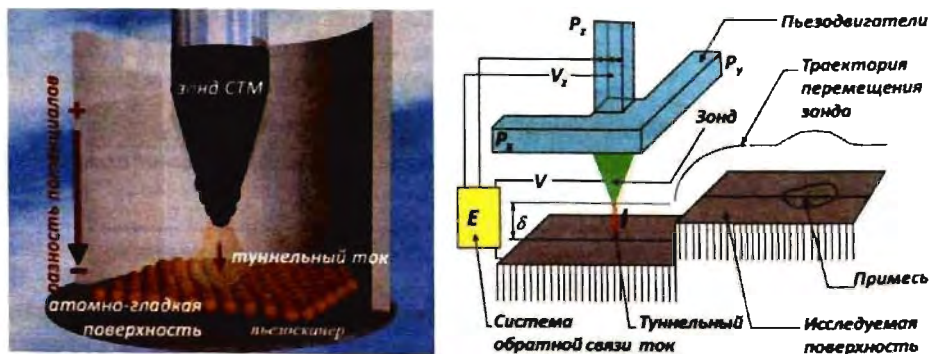


Рис. 5.2. Принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа

Зависимость величины туннельного тока I от расстояния δ при напряжении V можно оценить по формуле

$$I \approx kVe^{-c\delta}, \quad (5.1)$$

где c и k – величины, слабо зависящие от материала образца и иглы, которые можно считать константами, $c \approx 2,1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$. Следует отметить, что приведенная формула носит приближенный характер в связи со значительным числом факторов, влияющих на величину туннельного тока, как, например, раскрыв конуса потока электронов, форма зонда, поверхностные дефекты, толщина пленки адсорбированных молекул на поверхности (например, пленки воды) и т.д. Тем не менее эта зависимость хорошо подтверждается экспериментом, осуществленным в вакууме. К аналогичному выражению можно прийти из решения уравнения Шредингера для задачи трех областей с разным потенциалом.

Коэффициент прохождения сквозь потенциальный барьер можно выразить как отношение плотности потока вероятности прошедших частиц к плотности потока вероятности частиц, падающих на барьер. В рассматриваемом случае это отношение будет равно квадрату модуля волновой функции за барьером, так как амплитуда падающей волны принята за единицу, а волновые вектора падающей и прошедшей волны совпадают. Решая уравнение Шредингера, получают

$$D \propto \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U - E_x)} dx \right], \quad (5.2)$$

где a, b – координаты зонда и поверхности образца ($a - b = \delta$), U – потенциальная энергия электрона вне металла, E_x – энергия электрона в металле. Далее,

$$U = E_F + \varphi(x), \quad (5.3)$$

где $\varphi(x)$ – высота потенциального барьера,

$$\begin{aligned} \Rightarrow D &\propto \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(E_F + \varphi(x) - E_x)} dx \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow D \propto \exp \left[-B \sqrt{2m(E_F + \bar{\varphi}(x) - E_x)\delta} \right], \end{aligned} \quad (5.4)$$

где $\bar{\varphi}(x)$ – средняя высота потенциального барьера, а B – константа для данного материала.

Величину протекающего туннельного тока можно выразить уравнением

$$I = e(N_1 - N_2) \propto \int_0^{E_F} D(E_x) dE_x, \quad (5.5)$$

где N_1, N_2 – количество частиц, туннелирующих сквозь потенциальный барьер в одну и другую стороны. Тогда, при приложении потенциала V ,

$$I = I_0 \left\{ \bar{\varphi} \exp \left[-A \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} \delta \right] - (\bar{\varphi} + eV) \exp \left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}} \delta \right] \right\}, \quad (5.6)$$

где A – константа, характеризующая материалы зонда и поверхности.

В приближении для СТМ, $\varphi \gg 1 \text{ eV} \Rightarrow$

$$I = I'_0 \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} V \exp \left[-A \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} \delta \right], \quad (5.7)$$

где I'_0 и I_0 – коэффициенты, зависящие от свойств материалов образца и иглы. Эту формулу легко привести к соотношению $I \approx kVe^{-\alpha \delta}$, совпадающую с эмпирически найденной ранее зависимостью величины туннельного тока от расстояния между иглой и поверхностью образца и от величины напряжения, приложенного к зазору.

Туннельный ток с помощью предусилителя и аналого-цифрового преобразователя регистрируется компьютером, который в свою очередь позиционирует зонд на высоте, соответствующей протеканию туннельного тока заданной величины. Рабочие значения тока обычно выбираются в пределах нескольких наноампер для металлических и полупроводниковых образцов и порядка 1 – 100 пикоампер для органических пленок (чтобы избежать разрушения структуры образца). Шаг сканирования стандартного сканирующего туннельного микроскопа может достигать до десятых долей ангстрема. Для устранения возможного контакта иглы с поверхностью образца или ее ухода из области протекания туннельного тока (~10 ангстрем) используют систему обратной связи. Эта система постоянно регистрирует туннельный ток и корректирует высоту зависания зонда в соответствии с заданной величиной туннельного тока в каждой точке сканирования. При этом зонд остается на одном и том же расстоянии от поверхности, что позволяет установить распределение электронной плотности над образцом, при этом траектория зонда отражает рельеф поверхности образца.

Метод СТМ широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных нанотрубок и т.д. С помощью туннельного микроскопа удается перемещать отдельные атомы и даже выстраивать сложные квантовые структуры. Развитие метода вакуумного СТМ позволило определить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Лэнгмюра–Блоджетт, самособирающихся монослоев (рис. 5.3), а спин-поляризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

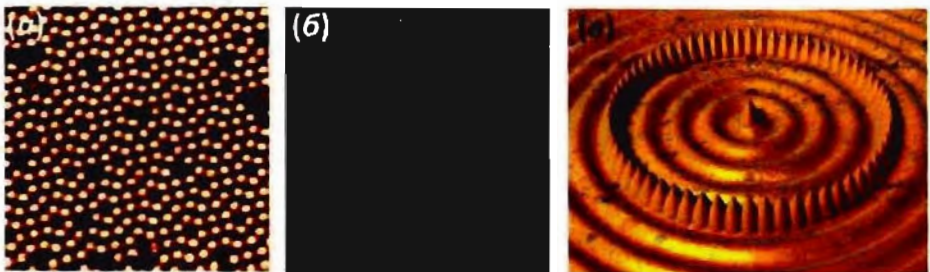


Рис. 5.3. СТМ изображение поверхности Si(111) 7×7 (а, Omicron); монослоя 1,3-динонадекан-бензена (б, K. Kim, A. Matzger, Veeco); квантового коралла 48 атомов Fe на поверхности Cu(111) (в, IBM Almaden Research Center)

5.1.2. Атомно-силовая микроскопия

Одной из наиболее распространенных разновидностей СЗМ является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В 1985 году Г. Бинниг, оценив соотношение межатомных сил отталкивания на поверхности твердого тела и давления со стороны зонда, показал возможность неразрушающего контакта зонда с поверхностью, а в 1986 году Г. Биннигом, Х. Гербером и С. Квайтом был создан первый вариант атомно-силового микроскопа. В этом приборе в качестве зонда использовалась острая игла, закрепленная на конце плоской пружины, а вертикальное перемещение пружины детектировалось с помощью датчика туннельного тока, размещенного над кантилевером (англ. консоль). При этом чувствительность прибора определялась чувствительностью туннельного микроскопа. Кантилевер изготавливали из тонкой платиновой фольги, к которой приклеивали иголку кристаллического сапфира. В настоящее время иглу изготавливают из алмаза, кремния или нитрида кремния, используя покрытия из TiN, W₂C, Pt, Au, магнитных материалов Fe-Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr.

При подводе зонда к образцу на расстоянии нескольких ангстрем на иглу действует вандерваальсова сила притяжения, а при дальнейшем приближении зонда к поверхности за счет перекрытия электронных орбиталей атомов возникает сила отталкивания. Когда сила отталкивающего взаимодействия превышает силу притяжения, консоль отклоняется в обратную сторону до тех пор, пока давление со стороны зонда (определяемое силой упругости пружины) не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы.

Перемещаясь над поверхностью, консоль изгибается, отслеживая рельеф поверхности. Угол изгиба консоли несет информацию о рельефе исследуемой поверхности. Для регистрации отклонения кантилевера были предложены системы, основанные на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча, пьезоэлектрических датчиков, устанавливаемых на консоли, и т.д. Современным способом регистрации угла изгиба консоли является применение луча лазера, который отражается от обратной стороны консоли и падает на фотодиодный секторный датчик, чувствительный к смещению пятна лазерного луча (рис. 5.4). Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет пьезоэлектрическим преобразователем, поддерживая таким образом высоту, на которой находится игла, постоянной. По информации, полученной с фотодетектора, выстраивается массив данных, по которому восстанавливается изображение поверхности исследуемого образца.

Помимо непосредственного исследования топографии поверхности методом контактной атомно-силовой микроскопии, сегодня АСМ позволяет регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы,

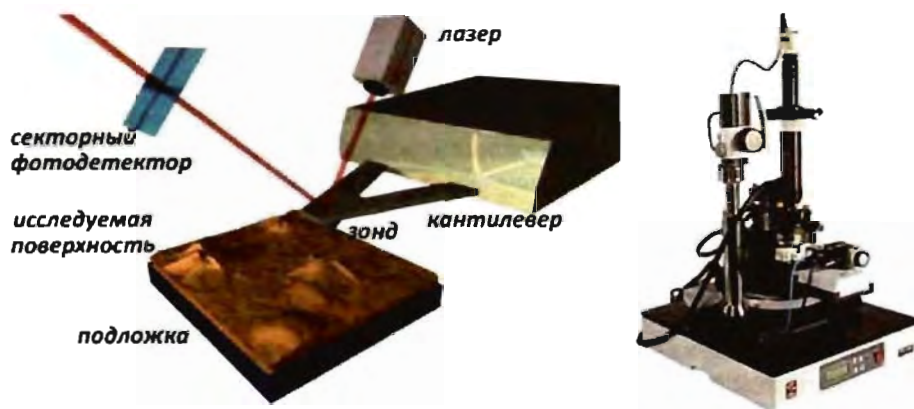


Рис. 5.4. Принципиальная схема и общий вид атомно-силового микроскопа

распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д. Краткое описание доступных на сегодняшний день режимов СЗМ приведено в табл. 5.1. В целом методы СЗМ разделяют на контактные, полуконтактные и бесконтактные. К контактным модам относят режимы сканирования, при которых электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда перекрываются во время сканирования, то есть атомы на острие зонда постоянно находятся в потенциале сил отталкивания. Традиционное использование контактной моды АСМ заключается в исследовании топографии образца. В то же время использование специальных контактных методик позволяет регистрировать силы трения и адгезионные силы. Разработка методов полуконтактного (кантилевер, колеблющийся на некоторой частоте в полосе резонансных колебаний, входит в состояние контакта только в нижней точке траектории колебания) или бесконтактного (электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия ни в одной точке траектории колебаний) сканирования позволила значительно снизить давление со стороны зонда в процессе измерения топографии, а следовательно, увеличить разрешение СЗМ. В высоком вакууме использование атомно-острых зондов позволяет добиться атомного разрешения АСМ (рис. 5.5а). Расширение возможностей СЗМ для исследования потенциальных полей над поверхностью, равно как и электронной или магнитной структуры образцов, во многом оказалось возможным благодаря разработке многопроходных методов сканирования, когда информация о топографии поверхности, полученная при первом сканировании, используется для измерения неаддитивного силового вклада в процессе последующих сканирований (рис. 5.5б). Кроме того, исследование поверхности твердых тел стало возможным проводить не только в высоком вакууме или в газовой фазе, но и в жидкостях, что расширило возможности АСМ для исследования границы «твердое тело–жидкость».

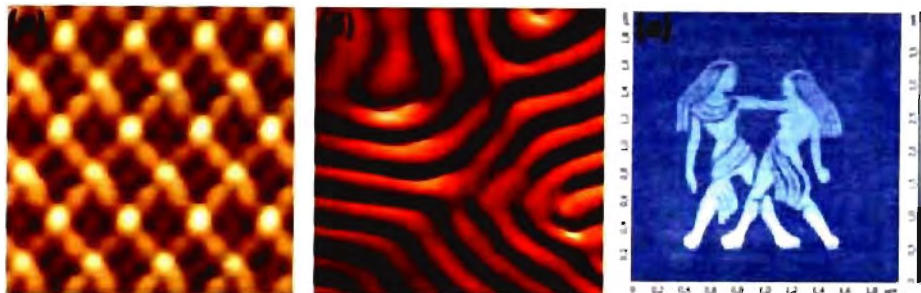


Рис. 5.5. АСМ изображения поверхности Ge/Si(105) (а, Т. Eguchi и др., Omicron); магнитных доменов в монокристалле BaFe₁₂O₁₉ (б, А. Wadas, R. Wiesendanger, Omicron); локально окисленной тонкой пленки титана (в, Смирнов В.А., ТИ ЮФУ, ИТ-МДТ)

Таблица 5.1. Моды сканирующей зондовой микроскопии

Режимы (моды) измерений		Особенности измерений
Контактные моды	контактная топография	поддерживается постоянная сила взаимодействия между зондом и образцом
	топография латеральных сил	регистрируется боковое отклонение зонда при постоянном давлении, приложенном по нормали к поверхности
	мода производной силы по расстоянию	регистрируется амплитуда и фаза колебания зонда относительно амплитуды и фазы возбуждающего колебания при поддержании постоянной средней силы в процессе вынужденных колебаний образца
	мода измерения адгезионных сил	регистрируется угол изгиба кантилевера в момент отрыва зонда от поверхности; измерения проводятся поточечно, с постоянным временем контакта в каждой точке
	мода теплопередачи	с помощью специального кантилевера с термопарой регистрируется теплопередача в системе «нагреваемый зонд-поверхность»
	СТМ топография	поддерживается постоянный ток между зондом и поверхностью образца (по цепи обратной связи)
	СТМ моды производной тока по расстоянию или по напряжению	регистрируются производные $\left(\frac{\partial I}{\partial Z}\right)_{U=const}$, $\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_{Z=const}$
	мода измерения токов растекания	ток регистрируется при постоянной силе прижима зонда к поверхности в процессе сканирования
	мода измерения электрической емкости	в качестве дополнительного внешнего модуля используется емкостной датчик

Полуконтактные моды	полуконтактная топография	регистрируется относительное перемещение образца и зонда по нормали к поверхности образца при постоянной амплитуде (или частоте) колебания зонда
	мода амплитудно-фазовых характеристик	амплитудно-фазовые характеристики регистрируются при постоянной амплитуде колебания зонда
	мода фазового сдвига	регистрируется отклонение фазы колебания кантилевера относительно фазы возбуждающего сигнала
	мода измерения ангармонизма колебаний	регистрируется сигнал на кратных гармониках
	микроскопия боковых сил (Shear force топография)	исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму полуконтактного сканирования
Бесконтактные моды	бесконтактная топография	регистрируется угол наклона кантилевера относительно нормали к поверхности образца; сканирование происходит без возбуждения колебаний кантилевера
	бесконтактная топография латеральных сил	регистрируется изменение угла торсионной закрутки кантилевера (контраст обусловлен контактом адсорбционных слоев)
	бесконтактная резонансная топография	колебания кантилевера возбуждаются в полосе собственных резонансных колебаний; топография регистрируется при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках. Мода используется для регистрации топографии адсорбционных слоев
	бесконтактная резонансная топография (режим динамических сил)	топография регистрируется при поддержании постоянной величины частотного сдвига полосы резонансного возбуждения кантилевера (сдвиг обусловлен вандерваальсовыми взаимодействиями зонда и поверхности); регистрируется напряжение на пьезокерамическом сканере, необходимое для поддержания сдвига частоты постоянным; в этой моде удастся наблюдать истинное атомное разрешение при специальной подготовке игл кантилеверов в сверхвысоком вакууме

Бесконтактные моды	бесконтактная микроскопия боковых сил (Shear force топография)	исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках колебаний; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму бесконтактного сканирования
	Кельвин мода (мода распределения поверхностного потенциала)	регистрируется напряжение U_0 , необходимое для подавления колебаний кантилевера, инициируемых электродинамической силой, $F_{EDz}(\omega) = -[(U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \cdot \sin(\omega t)] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$, на частоте возбуждения, выбираемой для увеличения чувствительности в полосе резонансных колебаний кантилевера
	бесконтактная емкостная мода (мода распределения подповерхностной емкости)	измеряется электродинамическая сила $F_{EDz}(2\omega) = \left[\frac{1}{4} \cdot U_1^2 \cdot \cos(2\omega t) \right] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$, инициирующая колебания кантилевера на второй гармонике возбуждающего переменного напряжения $U_1 \cdot \cos(\omega) \cdot t$; регистрацию контраста можно производить по амплитуде, фазе или амплитудно-фазовым характеристикам
	магнитно-силовая микроскопия (МСМ)	исследуется магнитная структура поверхности с использованием кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием зонда; компенсация вкладов других взаимодействий производится методом многопроходного сканирования; контраст регистрируется по изменению угла отклонения кантилевера в процессе второго сканирования на заданном расстоянии от поверхности по траектории, измеренной во время первого сканирования, или в режиме резонансного бесконтактного сканирования с регистрацией изменения амплитуды, фазы или амплитудно-фазовых характеристик
	спин-поляризационная сканирующая туннельная микроскопия (СПСТМ)	исследуется локальная магнитная структура поверхности с использованием проводящего кантилевера с магнитным покрытием и ориентацией магнитного момента в плоскости, перпендикулярной основной оси зонда; регистрируется туннельный ток через зонд во внешнем магнитном поле; измерения производятся аналогично МСМ

Бесконтактные моды	микроскопия электростатических сил	исследуется распределение зарядов на поверхности образца с использованием проводящего кантилевера с диэлектрическим покрытием; измерения производятся аналогично методу МСМ
Моды ближкопальной оптической микроскопии	сканирование на отражение	сканирование может быть реализовано в трех режимах: 1. излучение вводится в зазор оптоволоконный зонд – поверхность образца внешним источником, собирается зондом 2. излучение вводится в зазор и собирается зондом 3. излучение вводится в зазор через зонд, собирается объективом
	сканирование на просвет	излучение вводится со стороны прозрачного образца и собирается зондом
	режим нарушенного полного внутреннего отражения	излучение, отраженное от внутренней поверхности прозрачного образца в режиме полного внутреннего отражения, собирается оптоволоконным зондом

Еще одной модификацией СЗМ явилась ближкопальная оптическая микроскопия, основанная на взаимодействии оптического излучения с электронной структурой образца. В качестве зонда в этом методе используют остро заточенное оптоволокно, которое в процессе сканирования перемещается вдоль поверхности в соответствии с топографией образца. При этом синхронно регистрируются как топография поверхности, так и ее оптические свойства: отражение и пропускание света, люминесценция, спектральные характеристики излучения, что позволяет говорить о качественном составе поверхности (моды ближкопальной оптической микроскопии также приведены в табл. 5.1). Разрешение метода определяется не длиной волны оптического излучения, а радиусом кривизны острия зонда, и может достигать 10 нм.

Следует отметить, что высокое разрешение позиционирования зонда в СЗМ дало возможность применения зондовой микроскопии для нанолитографии. При этом воздействие на поверхность может выражаться приложением внешнего давления со стороны зонда для создания поверхностных напряжений и дефектов (так называемый метод наночеканки), контролируемым перемещением молекул по поверхности подложки или электрическим воздействием, позволяющим локально проводить электрохимические процессы (см. разд. 4.6.5.3). Различают моды векторной и растровой литографии: в векторном режиме производятся двухбитные воздействия по некоторой заданной траектории, а в растровой воздействие производится по заданному образцу с 16-разрядным разрешением.

5.2. Автоионная микроскопия (АИМ)

Еще одним методом микроскопии, позволяющим достичь атомного разрешения, является метод автоионной микроскопии, разработанный в 1951 г. Э. Мюллером. Этот метод основан на проецировании поверхности образца на флуоресцентный экран ионами изображающего газа. Современной модификацией этого метода является так называемый атомный зонд, представляющий собой комбинацию автоионного микроскопа и масс-спектрометра с чувствительностью на уровне единичных ионов. В АИМ образец изготавливают в виде иглы с радиусом кривизны 50 – 100 нм и крепят на некотором расстоянии (~ 50 мм) от экрана (рис. 5.6). Образец поддерживают при температуре 2-77 К на изолирующей подложке, так что к нему может быть приложен высокий положительный потенциал (3 - 30 кВ). В камеру микроскопа напускают изображающий газ (He или Ne). При увеличении потенциала атомы изображающего газа поляризуются вблизи острия и, теряя кинетическую энергию, адсорбируются на поверхности. Далее происходит автоионизация газа, а положительные ионы приобретают под действием поля радиальное (перпендикулярное поверхности острия) ускорение и летят по направлению к люминесцентному экрану, формируя на нем изображение поверхности образца. Масштаб увеличения равен отношению радиуса экрана к радиусу кривизны острия. Изображение может быть получено и путем испарения ионов с поверхности образца. Экран имеет небольшое зондовое отверстие, ведущее в камеру масспектрометра, что позволяет изучать не только атомарную структуру образца, но и локальный химический состав поверхности. Разрешение автоионного микроскопа зависит от характеристик острия, размера области ионизации и поперечной составляющей скорости ионов изображающего газа. При охлаждении образца до температуры, близкой к абсолютному нулю, можно достигнуть разрешения до 0,1 нм. С помощью АИМ исследуют точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, межфазные границы, пористую структуру образцов.

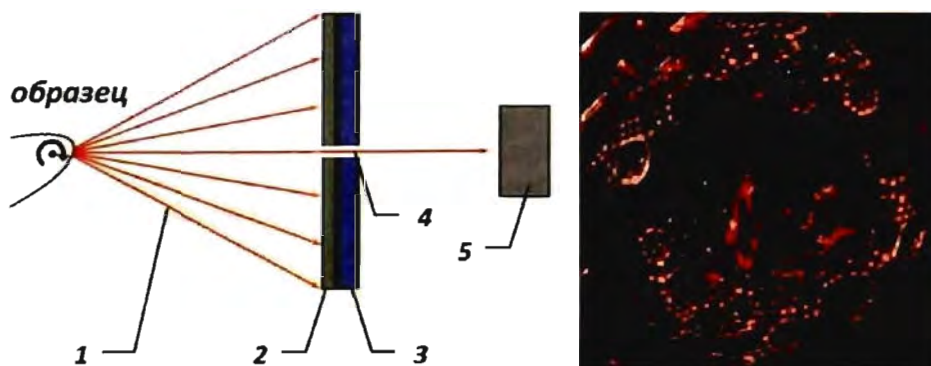


Рис. 5.6. Принципиальная схема автоионного микроскопа: 1 – траектории ионов изображающего газа, 2 – усилитель яркости на основе микроканальных пластин, 3 – люминофорный экран, на котором формируется изображение, 4 – зондовое отверстие, 5 - детектор единичных частиц и изображение острия вольфрамовой иглы, полученное методом автоионной микроскопии

5.3. Методы электронной микроскопии

История электронной микроскопии, ставшей на сегодняшний день основным инструментом исследования наноматериалов, берет свое начало еще с 19 столетия, когда У. Р. Гамильтоном были установлены аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях, а позднее Луи де Бройлем была создана корпускулярно-волновая теория. Предпосылкой к изобретению электронных микроскопов стала чрезвычайно малая длина волны де Бройля электронов, что позволило на несколько порядков превысить разрешение и информационный предел, характерный для оптических микроскопов. Так, длина волны электрона, ускоренного в электромагнитных полях (10-300 кВ), составляет 1-100 пм по сравнению с длиной волны видимого света 400-700 нм. Физические основы электронно-лучевых оптических приборов были заложены в 1926 г. Х. Бушем, разработавшим первую электромагнитную линзу и исследовавшим фокусирующие свойства осесимметричных полей. В 1928 немецкими учеными М. Кноллем и Э. Руской был начат проект по созданию первого просвечивающего электронного микроскопа, и спустя три года было получено первое изображение объекта, сформированное в электронном пучке. Через 10 лет (1937 г.) М. фон Арденне был разработан первый растровый электронный микроскоп, работающий по принципу последовательного сканирования образца тонким электронным пучком. К середине 1960-х гг. электронные микроскопы достигли высокого технического совершенства, что определило их широкое применение в научных исследованиях.

При взаимодействии электронного пучка с веществом возникает несколько видов излучений (рис. 5.7) – вторичные и отраженные электроны; электроны, прошедшие сквозь объект (если он тонкий); характеристическое рентгеновское и тормозное излучение; световое излучение и т. д. Каждый тип излучения определяется тем или иным типом взаимодействия электрона с атомной решеткой.



Рис. 5.7. Взаимодействие электронного пучка с веществом

Для малых толщин исследуемых объектов (<100 нм), например, в случае просвечивающей электронной микроскопии, большинство электронов проходят сквозь образец, не попадая в максимумы электронной плотности, и отклоняясь лишь на крайне малые углы. Различают упругое и неупругое рассеяние. Однако, поскольку рассеяние никогда не бывает истинно упругим (электрон испускает тормозное излучение в поле ядра), то разделение на упругое и неупругое

рассеяние – достаточно условно. При упругих столкновениях изменяется направление движения электрона, тогда как его энергия остается постоянной. В зависимости от природы рассеяния различают рассеяние на изолированном атоме и рассеяние на периодическом потенциале кристаллической решетки. Для одиночного акта рассеяния отклонение траектории электрона на малые углы связывают с рассеянием на электронной плотности, а на большие углы – на ядрах. Рассеяние на периодическом потенциале решетки определяет возможность наблюдения дифракционных картин в просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, проникновение электромагнитной волны в кристаллическое вещество вызывает коллективные колебания валентных электронов (образование плазмона, 1-25 эВ в зависимости от размера кристаллита) или атомных ядер (фононов, ~0,1 эВ), что, в принципе, позволяет исследовать кристаллическую и электронную структуру материалов. Однако в настоящее время методики исследования коллективных взаимодействий в веществе даже в современных микроскопах с коррекцией сферических аберраций ограничиваются лишь возможностью детектирования плазмонной части спектра энергетических потерь электронов.

Процессы неупругого рассеяния определяются взаимодействием пучка с электронами исследуемого вещества, включая “выбивание” электронов из валентной зоны и зоны проводимости (медленные вторичные электроны, <50 эВ) или с глубоких внутренних уровней (быстрые вторичные электроны, до 200 кэВ), а также генерацию Оже-электронов и рентгеновского излучения. Любое из этих явлений может быть использовано для регистрации соответствующим типом датчика, что определяет одно из основных достоинств электронной микроскопии – высокую информативность метода, связанную с возможностью получения изображений, используя сигналы различных детекторов. Так, анализ неупругих процессов лежит в основе спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS, electron energy-loss spectroscopy), результаты которой позволяют определять качественный и количественный химический состав образца.

Испускание рентгеновского излучения образцом при облучении электронным пучком положило начало одному из наиболее популярных методов растровой электронной микроскопии – рентгеноспектральному микроанализу. Характеристическое рентгеновское излучение может быть зарегистрировано энергодисперсионным датчиком (полупроводниковым детектором) или проанализировано с помощью рентгеновского кристаллического спектрометра. В спектрометре рентгеновские кванты определенной энергии выделяются с помощью набора кристаллов с различными межплоскостными расстояниями и детектируются пропорциональным счетчиком, что позволяет увеличить чувствительность метода и соотношение “сигнал/шум” более чем на порядок. Применение современных спектрометров дает возможность непосредственно строить картины распределения химического состава образца, практически полностью перекрывая весь диапазон химических элементов, с разрешением, соответствующим размеру эмитирующей зоны.

Основные составные элементы электронного микроскопа включают источник электронов, оптическую систему, апертурные диафрагмы и детекторы электронов или характеристического излучения образца на основе сцинтилляционных счетчиков или полупроводниковых детекторов. В качестве источников электронов в ЭМ используются катоды с термоэлектронной эмиссией на основе вольфрама и LaB_6 или с полевой эмиссией (field emission gun). Катоды с полевой эмиссией превосходят термоэлектронные источники по интенсивности (10^{10} по сравнению с 10^6 А/м²), яркости (10^{13} по сравнению с 10^{10} А/м²стерад) и монохроматичности (0,3 по сравнению с 1,5 эВ), но уступают им по общей интенсивности эмиссии и обладают несколько меньшей стабильностью пучка.

Оптическая система электронного микроскопа представлена электромагнитными линзами, основным недостатком которых является неоднородность создаваемого поля, проявляющаяся в малой числовой апертуре (порядка 0,1 по сравнению с 0,95 для хорошего оптического объектива). Малая апертура приводит к возникновению сферических aberrаций и падению максимального разрешения метода до ~ 50 длин волн электронов, по сравнению с $1,5\lambda$ для современного оптического микроскопа. Однако даже со столь слабыми линзами электронная микроскопия позволяет получить разрешение до 0,1 нм и таким образом различать отдельные атомы в кристаллах. Поиск эффективных методов коррекции aberrаций определяет дальнейшее развитие электронной микроскопии. Сегодня появились первые электронные микроскопы с C_s -корректорами на основе секторных электромагнитных линз, что позволило не только перешагнуть предел разрешения в 1 Å, но и непосредственно «увидеть» легкие атомы, такие, как кислород, углерод и даже литий.

Термин «разрешение» впервые был введен для случая классических объектов Релеем в 1874 г. и первоначально связывался со способностью четкого разделения близкорасположенных объектов (в случае ПЭМ высокого разрешения ими являются дискретные сигналы, отвечающие атомам или атомным колонкам). Последующее рассмотрение вкладов шума и когерентности излучения потребовало уточнения этого определения. Разрешение может быть рассмотрено в терминах значимых точек на изображении – чем лучше микроскоп может изобразить в реальном пространстве электронную волну, несущую информацию о структуре образца, тем выше его разрешение. Высокое разрешение не только позволяет разделять близкие объекты, но и обнаруживать более слабые сигналы, что дает возможность отображать легкие атомы в присутствии тяжелых. Улучшение разрешения приводит к более точным измерениям физических свойств и определяет возможность поиска новых эффектов. В последние три десятилетия совершенствование методов электронной микроскопии позволило исследователям продвинуться от общего рассмотрения крупномасштабных дефектов (границ зерен, дислокаций) до детального изучения элементарной ячейки кристалла. Причем современные приборы (с коррекцией aberrаций) дают возможность отображать как атомы ячейки, так и непериодические дефекты на атомном уровне.

5.3.1. Формирование изображения

Для понимания возможностей электронного микроскопа необходимо обратиться к теории формирования изображения. В электронной микроскопии высокого разрешения интенсивность изображения $I(x)$ в каждой точке является квадратом комплексной амплитуды электронной волны $\psi(x)$ в плоскости изображения:

$$I(x) = \psi(x)\psi^*(x). \quad (5.8)$$

Фурье-преобразование этого выражения позволяет выразить спектр интенсивностей изображения как автокорреляционную функцию амплитудного спектра $\Psi(u)$:

$$I(u) = \Psi^*(-u) \otimes \Psi(u), \quad (5.9)$$

где \otimes означает свертку. Свертка может быть записана как сумма всех попарных произведений компонент амплитудного спектра $\Psi(u)$, которые дают вклад в изображение в виде

$$I(u) = \sum_{u'} \Psi(u')\Psi^*(u' - u), \quad (5.10)$$

где каждое произведение отражает вклад интерференции компонент дифрагировавшего луча с комплексной амплитудой $\Psi(u')$ с другими компонентами с комплексной амплитудой $\Psi(u' - u)$.

При прохождении луча через проецирующую оптику происходит изменение фазы, которое накладывается на исходящую электронную волну (exit-surface wave) $\Psi_E(u)$, покидающую поверхность образца, и дает амплитудный спектр изображения $\Psi(u)$. Изменение фазы описывается как функция фазы линзы $\chi(u)$, так что

$$\Psi(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp(-i\chi(u)). \quad (5.11)$$

В этом случае спектр интенсивностей изображения выражается уравнением

$$I(u) = \sum_{u'} \Psi_E(u') \cdot \exp[-i\chi(u')] \Psi_E^*(u' - u) \cdot \exp[+i\chi(u' - u)]. \quad (5.12)$$

Для образцов со слабым рассеянием, например, для тонких образцов и наночастиц, основной вклад в спектр интенсивностей дают члены, обусловленные интерференцией дифрагированного пучка с центральным (000) лучом. Интерференция между двумя дифрагированными пучками (интерференция второго порядка или нелинейная интерференция) вносит лишь незначительный вклад. В данных условиях можно пренебречь нелинейной интерференцией и рассматривать только линейный вклад. Далее можно показать, что каждая пространственная частота в спектре интенсивностей изображения определяется вкладом лишь одной пары дифрагирующих лучей с определенным коэффициентом проектируемого потенциала образца. После исключения нелинейных членов в выражении (5.12) u -ая компонента линейного спектра содержит лишь члены, отвечающие интерференции u и $-u$ дифрагированных пучков с нулевым пучком:

$$I_L(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp[-i\chi(u)] \Psi_E^*(0) + \Psi_E(0)\Psi_E^*(-u) \cdot \exp[+i\chi(-u)]. \quad (5.13)$$

Для слаборассеивающих образцов вклад $\Psi_E(0)$ близок к единице. Так как он присутствует во всех членах и может быть устранен нормировкой, то

$$I_L(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp[-i\chi(u)] + \Psi_E^*(-u) \cdot \exp[+i\chi(-u)]. \quad (5.14)$$

Электронная волна на выходе из образца является функцией его структуры, причем основной эффект упругого рассеяния электронов в образце отражается на фазе электронной волны. Таким образом, информация о пространственном распределении потенциала образца, спроектированного на направление электронного пучка, $\phi_p(x)$, и толщине образца H заключена в фазе электронной волны, которую можно выразить соотношением

$$\Psi_E(x) = \exp[-i\sigma\phi_p(x)H], \quad (5.15)$$

где σ – параметр взаимодействия, слабо зависящий от энергии электронов.

Для рассматриваемого слабо рассеивающего образца большинство упруго рассеянных электронов претерпевает кинематическое (одиночное) рассеяние. Пренебрегая динамической дифракцией, волновую функцию электрона, выходящего из образца, можно выразить уравнением

$$\Psi_E(x) = 1 - i\sigma\phi_p(x)H, \quad (5.16)$$

которое в фурье-пространстве дает соотношение

$$\Psi_E(u) = \delta(u) - i\sigma V(u)H, \quad (5.17)$$

где $V(u)$ – комплексная фурье-компонента проекции потенциала $\phi_p(x)$ при пространственной частоте u .

С учетом этого получаем следующий вид спектра в обратном пространстве:

$$I_L(u) = \delta(u) - i\sigma V(u)H \cdot \exp[+i\chi(u)] + i\sigma V^*(-u)H \cdot \exp[-i\chi(-u)]. \quad (5.18)$$

Так как для действительного потенциала $V^*(-u) = V(u)$, то выражение (5.18) можно преобразовать к виду

$$I_L(u) = \delta(u) + 2\sigma V(u)H \sin \chi(u). \quad (5.19)$$

Следовательно, величина u -го члена в спектре интенсивностей прямо пропорциональна функции $V(u)$, являющейся u -ым фурье-коэффициентом проектируемого потенциала, и $\sin \chi(u)$ – значению фазово-контрастной функции переноса при соответствующем значении $|u|$. Выбирая значение дефокуса, при котором $\sin \chi(u) \approx -1$ (шереровский дефокус), каждый член спектра интенсивностей окажется пропорциональным (с обратным знаком) соответствующему фурье-коэффициенту проекции потенциала. Обратное фурье-преобразование в прямое пространство приводит к интенсивности изображения, пропорциональной отрицательному значению проекции потенциала:

$$I_L(x) = 1 - 2\sigma\phi_p(x)H. \quad (5.20)$$

Таким образом, пики в позициях атомов должны давать провалы в интенсивности изображения, и атомы будут «черными».

Теория изображения в электронной микроскопии использует несколько комплексных функций, а следовательно, требует рассмотрения нескольких фаз. Как было показано выше, основная информация о структуре содержится в фазе покидающего образец электрона в прямом пространстве, на которую накладываются фазы, являющиеся компонентами функций прямого пространства в обратном пространстве. Важно различать роль этих фаз в описании процесса рассеяния электрона и их влияние на формируемое изображение.

Фаза структурного фактора. Фаза электронной волны в прямом пространстве на выходе из образца несет информацию о его структуре в форме пространственного распределения фазового контраста, о потенциале образца $\phi_p(x)$ в обратном пространстве. Она задается набором структурных факторов $V(u)$, значения которых определяют относительный вес минимумов в распределении потенциала, а фазы задают их позиции, поскольку сдвиг фазы в фурье-пространстве означает изменение положения минимума в прямом пространстве. В расшифровке структуры сложность в определении этих фаз называют «проблемой фаз».

Фаза электронной волны. Относительное изменение фазы электронной волны при прохождении через образец равно $\sigma \phi_p(x)H$, где σ определяет параметр взаимодействия, а H – толщину образца. Это означает, что фаза электронной волны линейно зависит от толщины образца (и числа атомов, находящихся в направлении электронного пучка), а ее пространственное распределение показывает позиции атомных колонок и относительную рассеивающую силу атомов в каждом ряду.

Фаза линзы объектива. Электронная волна, покидающая образец, проходит через линзу объектива. Дифрагированные пучки при этом претерпевают смену фазы. Величина этого изменения описывается функцией $\chi(u)$ и зависит от многих параметров линзы, основными из которых являются дефокус и сферические aberrации волны.

Фаза спектра интенсивности изображения. Спектр интенсивности изображения получается фурье-преобразованием изображения записанной электронной волны. Интенсивности компонентов можно увидеть на дифрактограмме изображения. Фазы компонентов определяют относительные позиции максимумов и минимумов на изображении, а следовательно, и точность в представлении структуры образца.

Поскольку увеличение дефокуса приводит к появлению более мелких деталей, для уточнения структуры расчетным путем возможно построение модели структуры и последующее сравнение ее с экспериментом. Для полной реконструкции структуры используют информацию с нескольких изображений, полученных при разных значениях дефокуса (т.н. фокальные серии), сочетая элементы изображения, полученные при разных значениях пространственных частот.

5.3.2. Возможности электронной микроскопии

Разрешение $|d|$ требует наличия соответствующей пространственной частоты $1/|d|$ в дифрактограмме изображения (в спектре интенсивностей или в энергетическом спектре). Однако только лишь присутствия частоты $1/|d|$ недостаточно для получения соответствующего разрешения. Для максимальной информативности изображения и высокого пространственного разрешения микроскоп должен иметь высокий информационный предел, являющийся функцией диапазона изменения фокуса, а также общей энергии, переносимой первичным пучком электронов. Хотя пространственная когерентность не вносит вклад в информационный предел, она ограничивает качество любого изображения. Немаловажным фактором является яркость пучка, позволяющая снизить время накопления сигнала и, таким образом, избежать возможного дрейфа образца в процессе съемки. Максимальная яркость достигается с использованием катодов с полевой эмиссией, представляющих собой тонкую вольфрамовую иглу (рис. 5.8). В качестве перспектив развития полевых эмиттеров рассматриваются углеродные нанотрубки, атомно-острое окончание которых позволяет достигать крайне высокой яркости пучка.

Наибольшая разрешающая способность (около $0,7 \text{ \AA}$) реализуется в современных просвечивающих микроскопах (FEI Titan 80-300, рис. 5.9), работающих в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (ПРЭМ). Магнитные линзы фокусируют электронный луч до диаметра $\sim 2 \text{ \AA}$, а высокоточные магнитные отклоняющие катушки развертывают электронный зонд по заданной площади на объекте. Высокое разрешение оказывается достижимым только в случае высокой монохроматичности и малой фокусной разности электромагнитных линз, определяющей сферические aberrации пучка. Для уменьшения сферических aberrаций в современных микроскопах используют гекса- и октапольные электромагниты, позволяющие выровнять электронный пучок тонкой подстройкой линз. Прошедший через образец электронный пучок, частично рассеиваясь на образце, попадает на центральный и кольцевой детекторы и формирует светло-

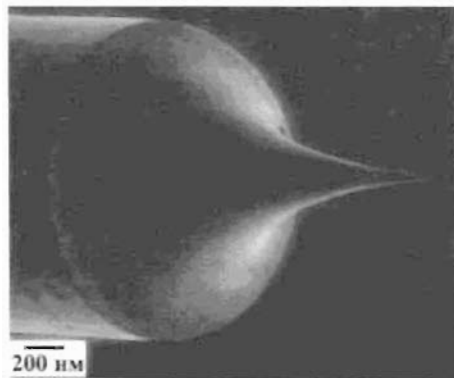


Рис. 5.8. Катод с полевой эмиссией (FEG)

польное (в нерассеянных электронах) и темнопольное (в рассеянных электронах) изображение. Изображение проектируется на фотOLUMИнесцентном экране или CCD камере.

Принцип растровой электронной микроскопии полностью аналогичен ПРЭМ с той лишь разницей, что в качестве детектируемого сигнала вместо прошедших и рассеянных электронов используются отраженные или вторичные электроны, а также исходящее электромагнитное излучение. С помощью РЭМ можно

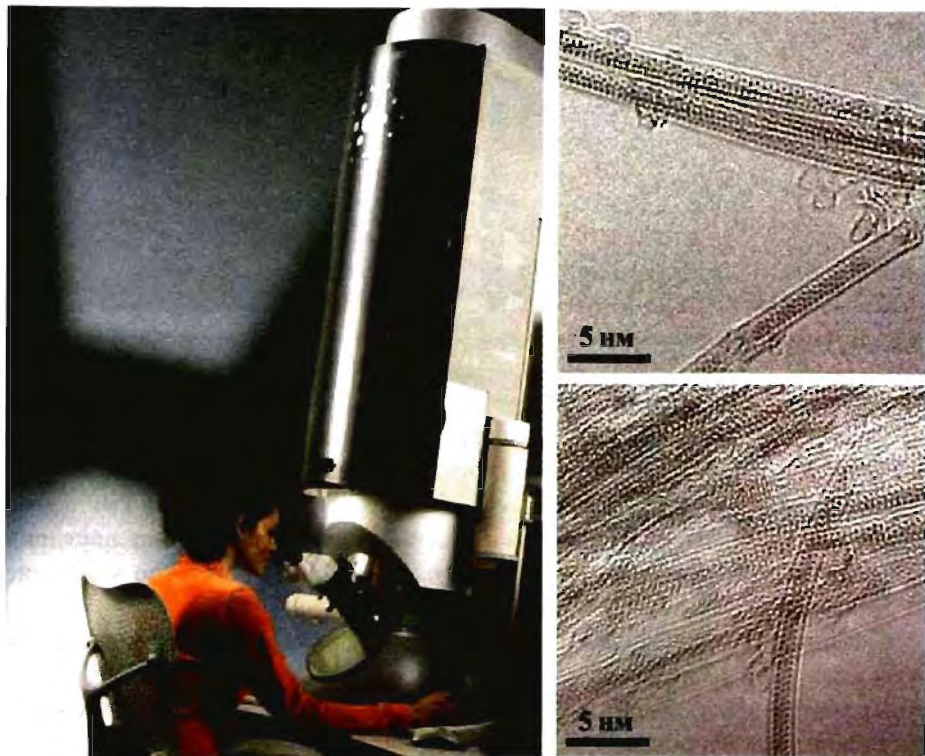


Рис. 5.9. Электронный микроскоп FEI Titan 80-300 и изображение одностенных углеродных нанотрубок, заполненных CuI. На незаполненных трубках различимы отдельные атомы углерода

исследовать микрорельеф, распределение химического состава и электронной плотности, производить рентгеноспектральный анализ и т.д. Разрешение метода определяется диаметром эммитирующей зоны, который зависит как от характеристик первичного электронного пучка, так и от электронной структуры исследуемого объекта. Высокая разрешающая способность (до 6 \AA при 5 кВ , JEOL JSM-7700F, рис. 5.10) реализуется при формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах. Интенсивность сигнала зависит от топографии образца, наличия локальных электрических и магнитных микрополей, эффективности вторичной электронной эмиссии и т.д. При большой глубине проник-

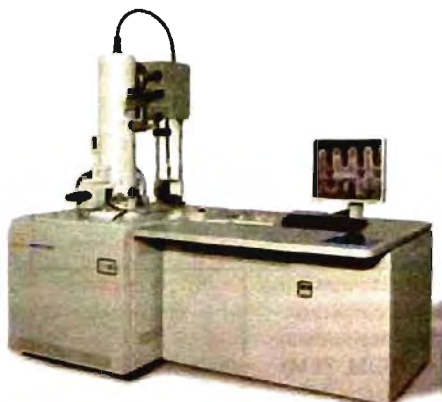


Рис. 5.10. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7700F с C_s и C_c коррекцией

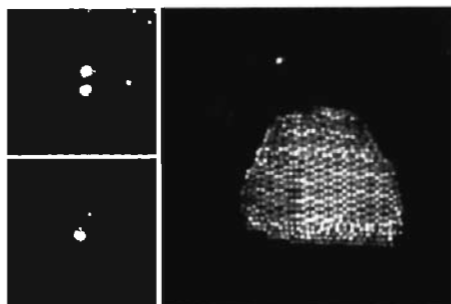


Рис. 5.11. Процесс формирования кластера эрбия на силициде кремния

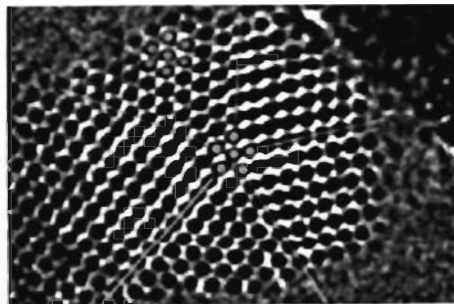


Рис. 5.12. Плоскости двойникования в икосаздрическом нанокластере золота

новения первичных электронов вторичные процессы увеличивают диаметр эммитирующей зоны, что отрицательно сказывается на разрешающей способности (так, для JEOL JSM-7700F разрешение падает до 10 \AA при 15 кВ). Возможно также наблюдение изображения, получаемого в отраженных электронах, однако в этом случае разрешение оказывается еще ниже (иногда на порядок). Кроме того, ввиду неидеальности топографии образца возможно затенение отдельных участков поверхности.

Описание и основные характеристики методов электронной микроскопии приведены в таблице 5.2. Сегодня фактически ни одна работа в области наноматериалов и нанотехнологий не обходится без микрофотографий, полученных с помощью просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии. Применение электронной микроскопии высокого разрешения для исследования нанообъектов становится основной темой научных трудов и монографий. Только в настоящей книге треть всего иллюстративного материала отводится микрофотографиям различных наноструктур. В качестве примера далеко не предельных возможностей современной электронной микроскопии можно привести наблюдение процессов формирования нанокластеров тяжелых элементов на атомно-гладких подложках (рис. 5.11, 5.12) или исследование структуры отдельного кластера золота с помощью ПРЭМ с коррекцией сферических аббераций (C_s -коррекцией).

Таблица 5.2. Основные характеристики методов электронной микроскопии.

Тип электронной микроскопии	Регистрируемое излучение	Описание метода
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, ТЕМ)	Нерассеянные электроны	Ускоряющие напряжения от 80 до 300 кВ. Высокая стабильность ускоряющего напряжения. Контраст обусловлен рассеянием электронов на образце. Рассеянные электроны задерживаются апертурной диафрагмой. Нерассеянные электроны фокусируются электромагнитными линзами на CCD камеру. Разрешающая способность до 1 \AA в ПЭМ с коррекцией аббераций

<p>Растровая электронная микроскопия (РЭМ, SEM)</p>	<p>Отраженные электроны, вторичные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, тормозное излучение, световое излучение</p>	<p>Используемые ускоряющие напряжения 1 – 30 кВ. Развертка сфокусированным электронным пучком осуществляется с использованием электромагнитных линз. Высокая информативность с использованием различных регистрируемых излучений. Разрешающая способность определяется видом излучения и размером эмитирующей зоны. Высокая разрешающая способность (до 6 Å) реализуется при формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах. При увеличении глубины проникновения первичных электронов вторичные процессы увеличивают диаметр эмитирующей зоны. Проблема стока заряда с непроводящих образцов</p>
<p>Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ, STEM)</p>	<p>Нерассеянные, упруго и неупруго рассеянные электроны</p>	<p>Ускоряющие напряжения 80 – 300 кВ. Развертка осуществляется сфокусированным электронным пучком (~ 2 Å). Нерассеянные электроны формируют светлопольное изображение (центральный детектор), рассеянные – темнопольное изображение (кольцевой детектор). Рассеянные электроны делятся на энергодисперсионном детекторе. Возможен элементный контраст в рассеянных электронах. Максимальная разрешающая способность (до 0,7 Å) в современных ПРЭМ с коррекцией сферических аберраций (3 электромагнитные линзы)</p>
<p>Сверхвысоковольтная электронная микроскопия (СВЭМ)</p>	<p>Нерассеянные электроны</p>	<p>Ускоряющие напряжения от 0,5 до 10 МВ. Высота колонны составляет от 5 до 15 м. Предназначен для исследования объектов толщиной до 10 мкм. Высокая разрешающая способность для толстых образцов (до 2 Å). Занижение разрешения ввиду немонохроматичности и высоких сферических аберраций пучка. Высокий информационный предел</p>
<p>Эмиссионная электронная микроскопия</p>	<p>Электроны, эмитируемые объектом при внешнем воздействии</p>	<p>Изображение формируется электронами, испускаемыми самим объектом при нагревании, бомбардировке электронным пучком, освещении, в сильных электрических полях. Используется для исследования химического состава по энергии испускаемых электронов (аналогично спектроскопии энергетических потерь электронов). На современных растровых микроскопах используются детекторы вторичных электронов</p>
<p>Зеркальная электронная микроскопия</p>	<p>Электроны, отраженные «электронным зеркалом» в непосредственной близости от поверхности объекта, к которому приложено отрицательное напряжение</p>	<p>Используется для визуализации электростатического «потенциального рельефа» и магнитных микрополей на поверхности объекта. Низкая разрешающая способность. Малое распространение</p>

5.4. Спектроскопические методы

Спектроскопические методы позволяют исследовать энергетическое строение атомов, молекул или образованных ими макроскопических систем, а также квантовые переходы между энергетическими уровнями, что дает важную информацию о строении и свойствах вещества. Основным достоинством спектроскопии является отсутствие разрушающих воздействий на образец в процессе измерения, а часто и отсутствие необходимости пробоподготовки. Классификацию спектроскопических методов проводят по диапазонам длин электромагнитных волн (или частот) используемого излучения. Таким образом, выделяют следующие виды спектроскопии:

- Радиоспектроскопия;
- ИК- и КР-спектроскопия;
- Спектроскопия видимого излучения;
- УФ- и фотоэлектронная спектроскопия;
- Рентгеновская спектроскопия;
- Спектроскопия гамма-излучения.

5.4.1. Радиоспектроскопия

Радиоспектроскопические методы исследования строения вещества и протекающих в нем процессов основаны на резонансном поглощении радиоволн (электромагнитного излучения с длиной волны > 500 мкм (частотой $< 10^{13}$ Гц)). Радиоспектроскопия отличается от оптической, ИК и мессбауэровской γ -спектроскопии малыми энергиями поглощаемых квантов, что позволяет изучать тонкие взаимодействия в веществе, вызывающие малые расщепления энергетических уровней. Кроме того, простота одновременного возбуждения системы радиоволнами различных частот позволяет изменять относительную заселенность энергетических уровней и исследовать запрещенные переходы. В радиоспектроскопии выделяют несколько направлений.

5.4.1.1. Микроволновая спектроскопия

Микроволновая спектроскопия исследует переходы между колебательными уровнями, обусловленными инверсными или вращательными движениями в молекулах с постоянным дипольным моментом или тонкой структурой, связанной с взаимодействием квадрупольных моментов ядер с неоднородными молекулярными электрическими полями. Так как в жидкостях и твердых телах свободное вращение молекул затруднено, объектом исследования микроволновой спектроскопии чаще всего являются газообразные вещества и кластеры в газовой фазе (см. разд. 1). Резонансное поглощение обычно наблюдается в диапазоне частот 10^{10} — 10^{11}

Гц. Измерение частот вращательных спектров молекул позволяет с большой степенью точности определить конфигурацию молекул, длины связей и углы между ними. Использование метода микроволновой спектроскопии в области наноматериалов определяется задачами исследования структуры лигандных оболочек нанокластеров и «core-shell» наноструктур.

5.4.1.2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Эффект ЯМР основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии веществом, связанном с переориентацией магнитных моментов атомных ядер. Метод ЯМР применим исключительно для ядер с ненулевым спином, например ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P и т.д. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H в настоящее время наиболее развита и получила название протонного магнитного резонанса (ПМР).

ЯМР наблюдается в сильном постоянном магнитном поле H_0 , на которое накладывается слабое радиочастотное магнитное поле $H \perp H_0$. Резонансный характер явления определяется свойствами ядер, обладающих моментом количества движения $J = \hbar I$ и магнитным моментом $\mu = \gamma I$ (здесь I – спин ядра, γ – гиромагнитное отношение, \hbar – постоянная Планка). Частота, на которой наблюдается ЯМР, равна $\omega_0 = \gamma H_0$.

ЯМР можно описать классической моделью гироскопа: в постоянном магнитном поле H_0 пара сил, обусловленная магнитным моментом μ , вызывает прецессию магнитного и механического моментов; магнитный момент μ прецессирует вокруг направления H_0 с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$, при этом угол прецессии δ остается неизменным (рис. 5.13). В результате воздействия радиочастотного поля H_1 резонансной частоты ω_0 угол δ изменяется со скоростью γH_1 рад/сек, что приводит к значительным изменениям проекции μ на направление поля H_0 даже в слабом поле H_1 . С квантовой точки зрения ЯМР обусловлен переходами между уровнями энергии взаимодействия магнитных дипольных моментов ядра с полем H_0 . В простейшем случае изолированных ядерных спинов условие $\xi = -\gamma \hbar H_0 m$ ($m = I, I-1, \dots, -I$) определяет систему $(2I + 1)$ эквидистантных уровней энергии ядра в поле H_0 . Частота ω_0 соответствует переходу между двумя соседними уровнями.

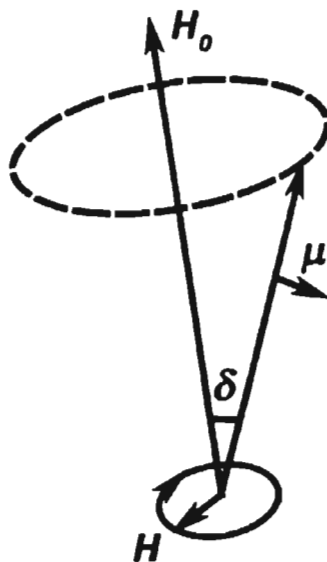


Рис. 5.13. Прецессия магнитного момента μ ядра в поле H_0 ; δ – угол прецессии

Взаимодействие ядерных спинов с электронной оболочкой ядра и соответственно с окружением атома (кристаллической решеткой) приводит к возможности протекания релаксационных процессов. Релаксационные процессы характеризуются изменениями продольной и поперечной составляющих ядерной намагниченности. Изменение первой связано с изменением энергии системы ядерных спинов в поле H_0 (спин-решеточная релаксация). Изменения поперечной составляющей определяются в основном внутренними взаимодействиями в самой системе спинов (спин-спиновая релаксация). Времена релаксации связаны со структурой и характером теплового движения молекул вещества.

Положение и форма линий резонансного поглощения определяются целым набором факторов. Первый, так называемый химический сдвиг – результат взаимодействия окружающих ядро электронов с полем H_0 . Возмущение состояний электронов вызывает уменьшение постоянной составляющей поля, действующего на ядра, пропорционально H_0 . Величина химического сдвига зависит от структуры электронных оболочек и, таким образом, от характера химических связей, что позволяет судить о локальной структуре вещества. Большое влияние на времена релаксации, ширину и форму линий ЯМР оказывает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядер Q с локальным электрическим полем в веществе. В кристаллах квадрупольное взаимодействие часто дает расщепление ядерных уровней $\sim \mu H_0$. Ширина линий в кристаллах определяется магнитным полем соседних ядер. Для многих кристаллов спин-спиновое взаимодействие ядер настолько велико, что приводит к расщеплению резонансной линии. Возможно и не прямое спин-спиновое взаимодействие, которое обусловлено поляризацией электронных оболочек полем ядерных моментов. Величина расщеплений в этом случае не зависит от H_0 .

Наблюдение спектров ЯМР осуществляется путем медленного изменения частоты поля H_1 или напряженности поля H_0 . Наибольшее распространение получили методы импульсной спектроскопии (метод спин-эха, Фурье-ЯМР), основанные на фурье-преобразованиях полученного сигнала. Поскольку ЭДС индукции пропорциональна H_0^2 , то обычно эксперименты выполняют в сильном магнитном поле. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля. Основным элементом радиочастотной аппаратуры, применяемой для наблюдения ЯМР, является настроенный на частоту прецессии контур, в катушку индуктивности которого помещается исследуемое вещество. Катушка выполняет две функции: создает действующее на исследуемое вещество радиочастотное магнитное поле H_1 и воспринимает ЭДС, наведенную прецессией ядерных моментов.

Характер ядерных переходов и принцип метода ЯМР-спектроскопии определяют следующие правила, используемые для анализа спектров:

- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы

(с определенной координацией атомов), лежат в строго определенных участках спектра;

- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;
- ядра, лежащие через 1 – 4 связи, дают мультиплетные сигналы, соответствующие расщеплению ядерных уровней в результате взаимодействия.

Таким образом метод ЯМР дает уникальную информацию о структуре вещества и окружении атомов с ненулевым спином. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: его координации, локальной симметрии, степени ионности связи и т.д. Именно эти свойства широко используются для характеристики наноструктур, и, в особенности, нанокompозитных материалов.

5.4.1.3. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Аналогом метода ЯМР в некоторой степени является метод электронного парамагнитного резонанса, основанный на резонансном поглощении электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. Парамагнитными могут быть атомы или молекулы с нечетным числом электронов, свободные радикалы, ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, примесные атомы, электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Описание ЭПР в рамках классической физики оказывается удобным лишь для анализа релаксационных процессов, тогда как описание спектров ЭПР требует приложения квантового подхода. Для свободного иона с результирующим моментом количества движения J снятие вырождения в постоянном магнитном поле H приводит к возникновению $2J + 1$ зеемановских уровней, положение которых описывается выражением $E = g\beta Hm$, (где $m = J, J - 1, \dots, -J$) (рис. 5.14).

Квантовые переходы между этими уровнями возбуждаются полем $H_1 \perp H$. Тогда условие резонанса записывается в виде $h\nu = \Delta E = g_S\beta H$. Переход электронов между уровнями сопровождается изменением направления спина.

Переходы на более высокие уровни сопровождаются поглощением электромагнитной энергии, а при обратном переходе энергия излучается. Вероятность этих процессов одинакова, а следовательно, структура получаемого спектра зависит от заселенности уровней. Возможность контролируемого изменения заселенности уровней под действием электромагнитного излучения положена в основу работы парамагнитных квантовых усилителей.

В реальных системах парамагнетизм частиц обусловлен суммарным вкладом орбитального и спинового моментов нескольких электронов. Кроме того, в кристаллах поведение электронов во многом обусловлено кристаллическим полем. Поэтому описание структуры спектров ЭПР является сложной задачей.

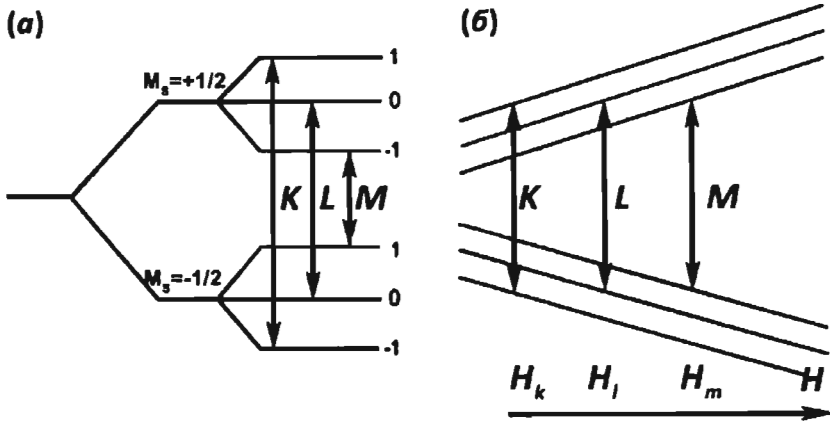


Рис. 5.14. Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома с ядерным спином $1/2$ в постоянном (а) и переменном (б) поле

Для расчета спектров используют полуэмпирический метод спинового гамильтониана. При ЭПР происходят переходы между близлежащими уровнями. Расчет уровней энергии в магнитном поле упрощается, если ввести эффективный спин S , абсолютная величина которого определяется числом n близлежащих уровней: $n = 2S + 1$. Энергии вычисляют в предположении, что магнитный момент частицы обусловлен величиной S . Тогда энергия уровня $E = g\beta M_S H$, где M_S принимает $(2S + 1)$ значений: $S, (S - 1), \dots, -(S - 1), -S$. Величина g -фактора может существенно отличаться от величины g -фактора свободного электрона g_S . Между уровнями, отличающимися на величину $\Delta M_S = \pm 1$, возможны дипольные переходы. Если $S > 1/2$, то уровни энергии с разными $|M_S|$ могут расщепиться при $H = 0$, и в спектре ЭПР появляется несколько линий поглощения (тонкая структура спектра ЭПР).

Взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра парамагнитного атома приводит к появлению в спектре ЭПР сверхтонкой структуры. Количество сверхтонких компонент равно $2I + 1$ (где I – спин ядра), что соответствует условию перехода $\Delta M_I = 0$, где M_I – ядерное магнитное квантовое число. Взаимодействие электронов парамагнитной частицы с магнитными моментами ядер окружающих ионов также расщепляет линию ЭПР (суперсверхтонкая структура). Изучение сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия дает возможность определить локализацию неспаренных электронов.

ЭПР наблюдается в диапазоне СВЧ. Интенсивность поглощения энергии увеличивается с ростом частоты, так как при этом увеличивается различие в населенности уровней. Достаточно высокая чувствительность метода достигается на частоте $\nu = 9000$ МГц, что соответствует $H = 3200$ Э. Использование сверхпроводящих соленоидов позволяет работать на частотах вплоть до $\nu = 150000$ МГц (длина волны $\lambda = 2$ мм).

Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. При этом оказывается возможным получить полную информацию о ионе в кристалле: его валентности, координации, локальной симметрии, гибридизации электронов, положении ионов в структуре, концентрации парамагнитных центров в разном структурном положении, ориентации осей кристаллического поля, особенности распределения электронной плотности и т.д. Парамагнитные ионы часто используют в качестве своеобразных зондов, позволяющих определить структурные и электронные параметры диамагнетиков, вводя примесные центры в диамагнитные вещества.

В кристаллах делокализованные электроны и дырки могут захватываться дефектами и примесями, практически неизбежными в кристаллической решетке. Метод ЭПР позволяет по расположению неспаренных электронов определить природу и локализацию центров окраски. В полупроводниках удастся наблюдать ЭПР, вызываемый электронами, связанными на донорах.

В металлах и полупроводниках наряду с циклотронным резонансом, обусловленным изменением орбитального движения электронов проводимости под действием переменного электрического поля СВЧ, возможен ЭПР, связанный с изменением ориентации спинов электронов проводимости. Циклотронный резонанс наблюдается при совпадении частоты волны с циклотронной частотой носителей тока. Он обусловлен переходами между орбитальными уровнями электронов проводимости, образованных взаимодействием с полем H . Спектр циклотронного резонанса в металлах определяется энергетическим спектром электронов проводимости, в полупроводниках – зонной структурой, концентрацией, подвижностью и эффективной массой электронов и дырок. Однако наблюдение ЭПР на электронах проводимости часто оказывается затруднено, так как доля неспаренных электронов проводимости достаточно мала ($\sim kT/E_F$, где E_F – энергия Ферми).

В магнитоупорядоченных средах наблюдается резонансное поглощение радиоволн, связанное с коллективным движением магнитных моментов электронов (ферромагнитный резонанс, ферримагнитный резонанс и антиферромагнитный резонанс). В этом случае спектр определяется взаимодействием электронов с внешним магнитным полем, анизотропией и размагничивающими факторами, а в антиферромагнетиках также обменным взаимодействием. Резонансные частоты обычно лежат в диапазоне 10^{10} – 10^{13} Гц.

Изучение локализованных неспаренных электронов исключительно важно для исследования механизмов повреждения биологической ткани, образования промежуточных молекулярных форм в ферментативном катализе. Поэтому метод ЭПР интенсивно используется в биологии, где с его помощью изучаются ферменты, свободные радикалы в биологических системах и металлоорганические соединения.

5.4.2. ИК и КР-спектроскопия

Инфракрасной области спектра соответствует большинство колебательных и вращательных частот индивидуальных молекул. Наибольшее распространение получило исследование ИК-спектров поглощения на частотах, совпадающих с собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества, вращательными колебаниями молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. Количественная связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения I_0 и величинами, характеризующими поглощающее вещество, выражается законом Бугера–Ламберта–Бера. На практике обычно ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν (или длины волны λ) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество, включая коэффициент пропускания $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$; коэффициент поглощения $A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$; оптическую плотность $D(\nu) = \ln[1/T(\nu)] = \chi(\nu)cl$, где $\chi(\nu)$ – показатель поглощения, c – концентрация поглощающего вещества, l – толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку $D(\nu)$ пропорциональна $\chi(\nu)$ и c , она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения.

Основные характеристики спектра ИК-поглощения, а именно число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой ν (или длиной волны λ), ширина и форма полос, величина поглощения – определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др.

Методами ИКС наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего создано большое число разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров. Далекая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решеток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др. ИКС играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра.

Альтернативой методу ИК-спектроскопии является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света или рамановская спектроскопия. Спектроскопия КР основана на явлении неупругого рассеяния монохроматического излучения. В соответствии с природой комбинационного рассеяния, КР-спектр любого вещества включает стоксову или антистоксову компоненты (рис. 5.15). В качестве возбуждающего излучения для наблюдения КР обычно используют лазерное излучение в видимом, ближнем УФ или ближнем ИК диапазонах, а спектр КР представляют в виде зависимости интенсивности комбинационного рассеяния от частоты рамановского сдвига (энергетического сдвига полосы испускания относи-

тельно энергии возбуждающего лазерного излучения).

Спектроскопию КР используют для изучения деформационных и валентных колебаний молекул (обычно в диапазоне от 500 до 3600 см⁻¹). Спектры КР кристаллических веществ содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки: оптических и акустических фонах, плазмонах или магнонах. В отличие от ИК-спектра, в котором проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением дипольного момента, в спектре КР проявляются линии, отвечающие колебательным переходам с изменением поляризуемости молекулы. Таким образом, ИК и КР являются взаимодополняющими методами.

Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК и КР спектроскопии позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИК и КР-спектроскопии широко используются для качественного и количественного анализа смесей различных веществ (например, моторного топлива). Изменения параметров спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры и давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

Методы колебательной спектроскопии находят применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения или рассеяния за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. Использование специальных оптических схем позволяет осуществлять изучение материалов с помощью ИК и КР-микроскопии, что представляет интерес для биологии и минералогии.

Спектроскопия комбинационного рассеяния на сегодняшний день считается одним из мощнейших инструментов для исследования углеродных наноструктур (в частности, одностенных и многостенных нанотрубок нановолокон и т.д., см. разд. 2.4.1). Для ОСНТ КР-спектроскопия позволяет однозначно определять структурные (диаметр и хиральность) и электронные свойства нанотрубок, а также различать полупроводниковые и металлические углеродные нанотрубки.

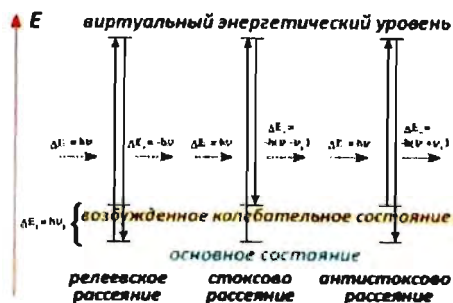


Рис. 5.15. Энергетическая диаграмма уровней, формирующая спектр КР

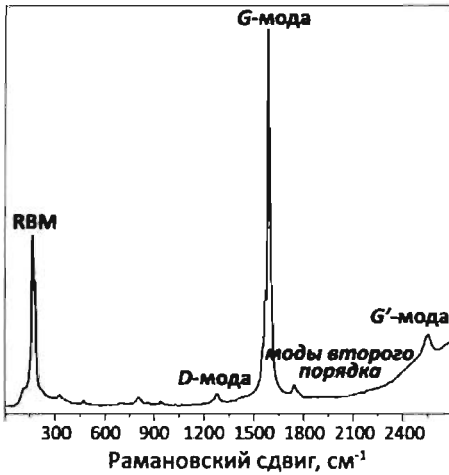


Рис. 5.16. Типичный спектр КР для ОСНТ, измеренный при энергии возбуждения 1,16 эВ ($\lambda = 1064$ нм)

- моды при $2775\text{--}2950$ см^{-1} , соответствующей комбинации G- и D-мод нанотрубок.

Наиболее важными и информативными колебаниями в спектрах комбинационного рассеяния одностенных нанотрубок являются RBM- и G-моды. Эти колебания наиболее интенсивны и могут быть измерены даже для единичных трубок, что связано с наличием максимумов плотности электронных состояний ОСНТ.

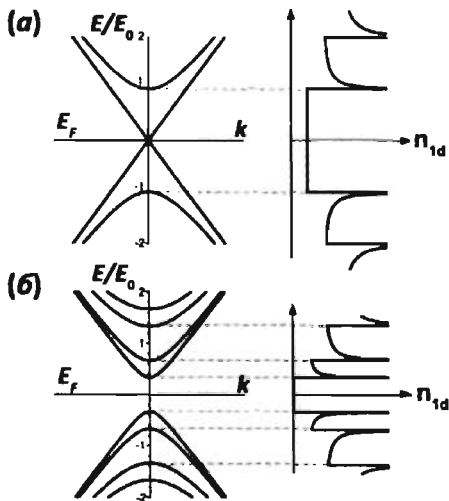


Рис. 5.17. Схематическое изображение зонных структур металлической (а) и полупроводниковой ОСНТ (б) (слева) и соответствующие им плотности электронных состояний (справа)

Типичный спектр комбинационного рассеяния (КР) одностенных нанотрубок характеризуется наличием нескольких особенностей (рис. 5.16):

- радиальной дышащей моды (RBM) при частотах < 200 см^{-1} , соответствующей синхронным радиальным колебаниям атомов углерода;
- D-линии в области $1300\text{--}1350$ см^{-1} , относящейся к структурным дефектам и разупорядочению;
- высокочастотной G-моды между 1500 см^{-1} и 1600 см^{-1} , связанной с колебаниями связи C-C (колебание E_{2g} графена);
- моды второго порядка, являющиеся обертонами D-полосы в области между 2450 и 2650 см^{-1} ;

Поскольку волновая функция, описывающая ОСНТ, имеет ограничения в радиальном направлении, плотность электронных состояний нанотрубок вблизи уровня Ферми (E_F) имеет ряд дискретных компонент, то есть представляет собой набор пиков, называемых сингулярностями Ван Хофа (рис. 5.17). Электронные переходы между этими состояниями приводят к появлению максимумов в оптических спектрах нанотрубок, а возбуждение ОСНТ энергией, близкой к энергии перехода между сингулярностями Ван Хофа, приводит к проявлению резонансного комбинационного рассеяния на ОСНТ.

Поскольку энергетическое положение сингулярностей Ван Хофа различается для нанотрубок различных диаметров и хиральностей, интерпретация спектров позволяет анализировать параметры ОСНТ, используя данные квантовохимических расчетов, а также выделять информацию об электронной структуре отдельных ОСНТ в смесях, используя различные энергии возбуждения.

Зависимость энергии разрешенных оптических переходов от диаметра нанотрубок (рис. 5.18), названная “графиком Катауры”, сегодня широко используется для определения диаметра и хиральности ОСНТ по данным оптических измерений. И хотя этот график не полностью описывает электронную структуру нанотрубок, он оказывается чрезвычайно полезным для интерпретации фоновых спектров ОСНТ диаметром 1,2–1,5 нм, полученных при энергиях возбуждения от 1,9 до 2,5 эВ.

Одной из основных особенностей КР-спектров ОСНТ является дышащая мода, частота которой в первом приближении обратно пропорциональна диаметру нанотрубки:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B, \quad (5.21)$$

где параметры A и B определяются теоретически или экспериментально. Расчет параметров A и B для ОСНТ в пучках с учетом Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий на основе потенциала Леннарда-Джонса дает величины $A = 232 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}$ и $B = 6,5 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, положение RBM-полосы может быть использовано для определения диаметра нанотрубок и распределения ОСНТ по размерам в исследуемом образце. Рисунок 5.19 иллюстрирует зависимость положения RBM-моды от диаметра нанотрубок согласно различным феноменологическим моделям.

Различия в энергетической структуре металлических и полупроводниковых

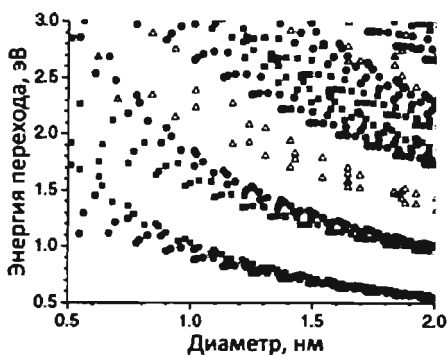


Рис. 5.18. Исправленный график Катауры: зависимость энергии разрешенных оптических переходов от диаметра нанотрубок, вычисленная методом сильной связи.

Δ – металлические,
 \bullet и \blacksquare – полупроводниковые ОСНТ

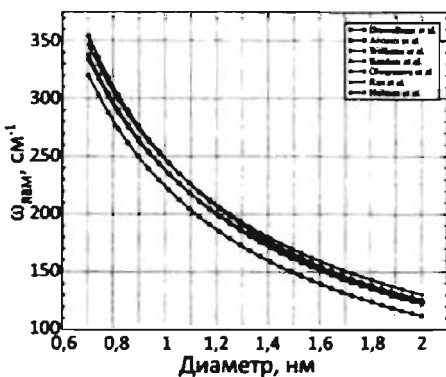


Рис. 5.19. Зависимость частоты RBM-моды КР-спектра ОСНТ от диаметра нанотрубок, рассчитанная по различным феноменологическим моделям

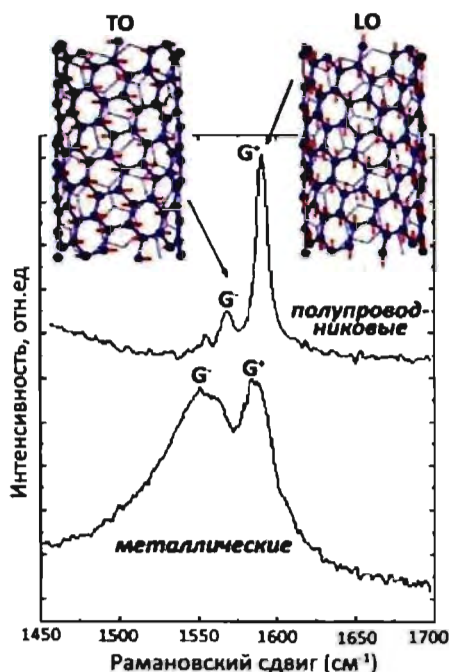


Рис.5.20. Полосы комбинационного рассеяния G^+ и G^- для полупроводниковых и металлических ОСНТ, их связь с продольными (LO) и тангенциальными (ТО) колебаниями трубки

полезными при анализе спектра: это G^+ и G^- моды при высоких ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$) и низких частотах ($\sim 1540 - 1575 \text{ см}^{-1}$) соответственно. Они связаны с продольными (LO, вдоль оси ОСНТ) и тангенциальными (ТО, по касательной вдоль

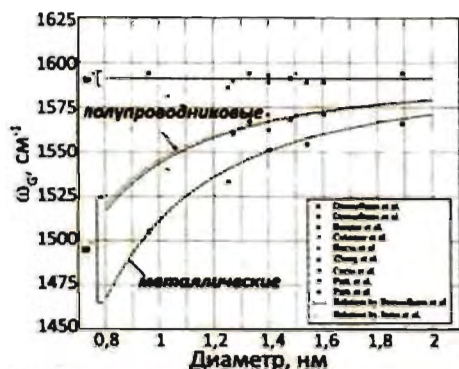


Рис.5.21. Зависимость положения G^+ и G^- компонент от диаметра ОСНТ для полупроводниковых и металлических нанотрубок

нанотрубок сильно проявляется в их колебательных спектрах. Так, профили тангенциальных колебаний (G -моды) полупроводниковых и металлических нанотрубок отчетливо различаются (рис. 5.20). G -полоса полупроводниковых ОСНТ представляет собой серию узких и симметричных пиков, хорошо описываемых лоренцианами, в то время как в G -моду металлических нанотрубок присутствует широкая и ассиметричная компонента, связанная с интерференцией фононов на электронной плотности и описываемая функцией WBF (Брайт-Вигнер-Фано).

Поскольку G -мода металлических и полупроводниковых ОСНТ имеет различный профиль, изучение ее формы может быть использовано для характеристики электронных свойств нанотрубок. Считается, что G -полоса ОСНТ состоит из 6 типов колебаний (по 2 вырожденных колебательных уровня A_{1g} , E_{1g} и E_{2g}). Однако только два наиболее интенсивных из них являются полезными при анализе спектра: это G^+ и G^- моды при высоких ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$) и низких частотах ($\sim 1540 - 1575 \text{ см}^{-1}$) соответственно. Они связаны с продольными (LO, вдоль оси ОСНТ) и тангенциальными (ТО, по касательной вдоль периметра нанотрубки) колебаниями атомов углерода в ОСНТ (рис. 5.20). Теоретически было показано, что в полупроводниковых ОСНТ колебания LO и ТО ответственны за появление узких G^+ и G^- пиков (описываемых лоренцианами) соответственно, в то время как для металлических нанотрубок эта взаимосвязь обратна: ТО колебания характеризуются G^+ компонентой, а LO колебания – компонентой G^- , которая имеет широкий профиль, описываемый функцией WBF. Интересно, что положение G^+ пика ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$)

не зависит от диаметра трубки, в то время как частота G^- -линии изменяется в зависимости от диаметра ОСНТ и описывается эмпирическими соотношениями:

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{47.7}{d^2} \quad \text{и} \quad \omega_G^+ - \omega_G^- = \frac{79.5}{d^2}, \quad (5.22)$$

для полупроводниковых и металлических нанотрубок, соответственно (рис. 5.21). В настоящее время особенности КР-спектров ОСНТ активно используются для исследования эффективности выделения и разделения металлических и полупроводниковых нанотрубок, определения структуры и электронных характеристик ОСНТ, а также нанокompозитов на их основе.

5.4.3. Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия

В отличие от спектроскопии видимой области, рентгеновская спектроскопия изучает электронные переходы с участием остовных энергетических уровней. При взаимодействии рентгеновского излучения с атомами возможны следующие процессы (рис. 5.22):

- 1) Фотоионизация – процесс поглощения рентгеновского кванта с выбиванием электрона с остовного уровня (метод РФЭС).
- 2) Флуоресценция – переход электронов с внешних уровней на внутренние с излучением квантов рентгеновского диапазона (метод рентгеновской флуоресценции).
- 3) Оже-процесс – безызлучательный двухэлектронный переход, в результате которого один электрон переходит на более низкий уровень, а второй покидает внутреннюю оболочку атома.

Флуоресценция и Оже-ионизация могут происходить только в фотоионизированных атомах, поскольку каждый из них подразумевает отсутствие электрона на одном из остовных уровней. Оба эти процесса могут носить каскадный характер, поскольку переход электрона на глубокий подуровень сопровождается

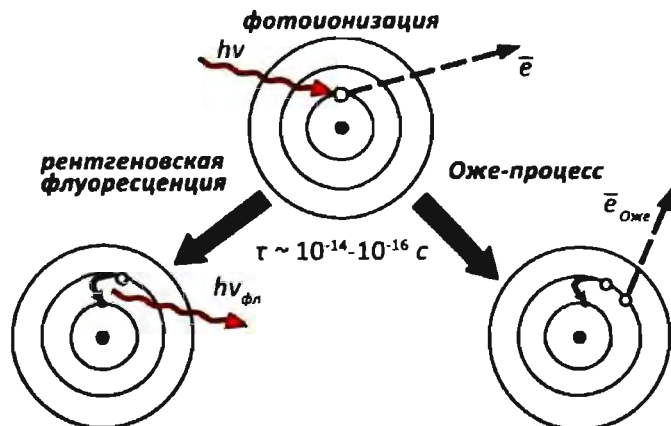


Рис.5.22. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

ется образованием дырки на более высоком по энергии уровне. Таким образом, реализуется постепенное понижение энергии возбужденного состояния иона.

Большая энергия рентгеновских квантов может вызывать не только электронные переходы, но и переходы атомных ядер в возбужденное состояние. На основе этого эффекта реализован такой метод исследования, как мессбауэровская спектроскопия.

5.4.3.1. Рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS, XANES)

Аналогично методу спектрофотометрии в видимой области, метод рентгеновской спектроскопии основан на изменении коэффициента собственного поглощения рентгеновского излучения атомами в зависимости от энергии квантов. Сам метод подразумевает использование широкодиапазонных источников рентгеновского излучения, например источников СИ (синхротронного излучения). Поскольку в качестве аналитического сигнала выступает изменение интенсивности излучения при взаимодействии с образцом, для определения коэффициента поглощения материала необходимо использовать двухлучевые спектроскопические схемы.

Типичный спектр поглощения в рентгеновской области представлен на рис. 5.23. Зависимость поглощения от энергии рентгеновских квантов в общем случае определяется соотношением

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t} \quad (5.23)$$

При достижении рентгеновскими квантами определенной энергии наблюдается значительное увеличение степени поглощения, что соответствует фотоионизации атомов определенного элемента при энергиях излучения, приблизительно равных энергии выхода электрона. Абсолютное положение края полосы поглощения дает возможность определить элементный состав образца и степень окисления элементов. Существенным преимуществом рентгеновской спектроскопии

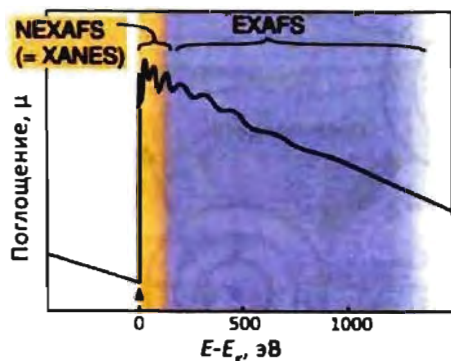


Рис. 5.23. Типичный спектр поглощения элемента в рентгеновской области

является возможность анализа тонкой структуры спектра вблизи края полосы поглощения атома. Обычно в спектре поглощения выделяют два участка – околосреднюю тонкую структуру (XANES – X-ray absorption near-edge structure) и протяженную осциллирующую структуру EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

Околосредняя структура XANES располагается от 50 эВ перед и до 150 эВ после края полосы поглощения. В этом диапазоне помимо общего увеличения

коэффициента поглощения могут наблюдаться узкие полосы, соответствующие переходу электрона на более высокие свободные уровни. Метод позволяет исследовать электронное строение вещества выше уровня Ферми, симметрию и энергию вакантных зон.

Значительную информацию о структуре вещества можно получить при анализе протяженной осцилляционной структуры (EXAFS). Появление тонкой структуры за краем полосы поглощения связано с интерференцией фотоэлектронных волн, возникающих при облучении вещества рентгеновскими квантами, превосходящими энергию фотоионизации на 100–1000 эВ. Фурье-преобразование осциллирующей части коэффициента поглощения дает возможность построить функцию радиального распределения атомов, что в свою очередь позволяет исследовать окружение атомов в диапазоне до 10 Å, в частности, тип и число ближайших соседей, межатомные расстояния, валентные углы. Метод EXAFS позволяет надежно оценить такие параметры, как структура, средний диаметр частиц, структурное разупорядочение. Современная оптика и использование особых индикативных методов позволяют изучать очень малые образцы с высоким уровнем сигнала. EXAFS в сочетании с более интенсивным источником и приставкой для низкотемпературных измерений (вплоть до 2 К) дает возможность получить дополнительную структурную информацию в области $k > 16 \text{ \AA}^{-1}$. Эта информация о структуре может как дополнять дифракционные измерения (см. раздел 5.5), так и заменять дифракционные методы при исследовании малых объектов, таких, как кластеры, малые наночастицы и локальные элементы структуры объектов, не имеющих регулярной решетки атомов (аморфных веществ).

5.4.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, ЭСХА, XPS) основана на регистрации кинетической энергии остовных электронов, образующихся при поглощении атомами рентгеновского излучения с известной длиной волны. Метод основан на уравнении фотоэффекта:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E - \varphi, \quad (5.24)$$

где $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта, поглощаемого образцом, E – энергия электронного уровня, φ – работа выхода фотоэлектрона. В качестве источников рентгеновского излучения используются либо рентгеновские трубки (обычно на основе Mg – 1486,6 или Al – 1253,6 эВ), либо синхротронное излучение с длиной волны, определяемой настройкой монохроматоров. Для разделения электронов с различной кинетической энергией служит электростатический анализатор – специальная камера, состоящая из двух полусферических электродов радиусами R_1 и R_2

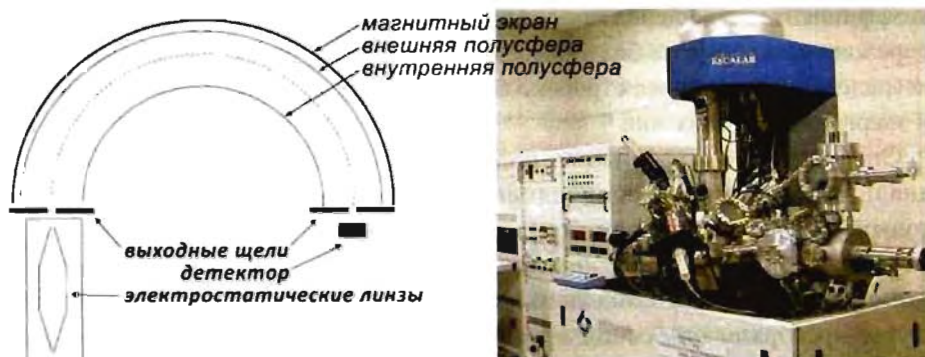


Рис.5.24. Схема электростатического анализатора и внешний вид современного РФЭС спектрометра

(рис. 5.24) с контролируемой разностью потенциалов между ними, и детектора, расположенного за «щелью». Таким образом, на детектор попадают только те электроны, энергия которых равна

$$E \approx e\Delta U / (R_2/R_1 - R_1/R_2), \quad (5.25)$$

где ΔU – разность потенциалов между полусферами. Электроны с энергиями, значительно отличающимися от энергии, определяемой соотношением (5.25), попадают на проводящий электрод и не регистрируются детектором.

Обычно данные РФЭС представляют в виде зависимости интенсивности фотоэлектронного пучка от энергии связи электрона. Использование РФЭС позволяет обнаруживать большинство элементов – от лития до урана (предел обнаружения ~ 0.1 ат. %) и определять их концентрацию в образце (точность $\pm 5\%$). Кроме того, с помощью этого метода возможно определить состояния элемента по химическим сдвигам, наблюдаемым в спектре, и оценить соотношение атомов элемента, находящихся в различных степенях окисления.

Существенным ограничением метода РФЭС является малая длина пробега электрона в материале, что позволяет исследовать только приповерхностный слой образца. В зависимости от энергии фотоэлектрона, толщина этого слоя может составлять от 0,5 – 2,5 нм для металлов до нескольких десятков нанометров для органических соединений и полимеров.

Возможность определения соотношения элементов, находящихся в различных состояниях в приповерхностном слое, делает этот метод уникальным для исследования тонких пленок, гетероструктур и наноструктур (двумерные массивы наночастиц, квантовые точки, квантовые нити и т.д.), а также процессов, происходящих на поверхности материалов (например, физическая и химическая сорбция, окисление, гетерогенный катализ).

Несмотря на принципиальное физическое различие процессов, происходящих при фотоионизации и Оже-переходах, схемы методов, а также характер данных, получаемых в результате исследования, остаются одинаковыми.

5.4.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

В отличие от РФЭС в рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) регистрируются не фотоэлектроны, а излучение, испускаемое в процессе переходов электронов с внешних заполненных уровней на основные уровни (с которых был выбит электрон). Преимуществом данного метода является отсутствие требования к монохроматичности возбуждающего излучения, что позволяет проводить эксперимент как на компактных источниках рентгеновского излучения, так и на «белом» синхротронном излучении. Анализ спектра, получаемого при использовании РФС (зависимость интенсивности от энергии испускаемых квантов) позволяет с высокой чувствительностью определять элементный состав (предел обнаружения элементов от 0,1 ppm) и исследовать электронное строение наносистем ниже уровня Ферми.

5.4.4. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия (спектроскопия ядерного гамма-резонанса) значительно отличается от приведенных выше спектроскопических методов исследования веществ, поскольку она основана на взаимодействии не с электронными оболочками атомов, а непосредственно с ядрами. В основе метода лежит изучение переходов с изменением спина ядра. Для мессбауэровской спектроскопии используется излучение γ -квантов, генерируемое в процессе распада радиоактивных изотопов. Изменение энергии кванта происходит за счет эффекта Доплера при движении источника. Существенным ограничением метода является малое количество пар элементов (исследуемый элемент – источник излучения), на которых наблюдается эффект Мессбауэра.

Данные мессбауэровской спектроскопии представляют собой зависимость поглощения излучения от энергии γ -квантов. Анализ такого спектра позволяет получить информацию о структуре ближайших координационных сфер. Так, сдвиг полосы резонансного поглощения (химический или изомерный сдвиг) дает информацию о степени окисления мессбауэровских атомов, их координационном числе и типе химической связи. Помимо сдвига полосы поглощения возможно наблюдение расщепления пиков, что свидетельствует о нарушении симметрии заряда на ядре (квадрупольное расщепление) или сверхтонком магнитном расщеплении Зеемана (магнитное расщепление). Квадрупольное расщепление, так же как и химический сдвиг, является следствием влияния ближайшего окружения и степени окисления атома. В отличие от других эффектов, магнитное расщепление дает информацию о некоторых магнитных свойствах, в частности о типе магнитного упорядочения.

5.5. Дифракционные методы исследования

Дифракционные методы – совокупность методов исследования атомного строения вещества, основанных на явлениях интерференции и дифракции фотонов, рентгеновского, синхротронного и γ -излучения, электронов или нейтронов, упруго рассеиваемых исследуемым объектом. Обычно в дифракционных методах исследуют зависимость интенсивности рассеянного излучения от направления, то есть функцию $I(\varphi, \theta)$. Для получения информации о структуре материала дифракционные методы оперируют обратным векторным пространством. Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространственным расположением рассеивающих центров, одинакова для всех излучений, однако из-за различной природы взаимодействия излучений разного рода с веществом, конкретный вид и особенности дифракционной картины определяются разными характеристиками атомов. Методы РФА (рентгенофазового анализа), РСА (рентгеноструктурного анализа), электроно- и нейтронографии, МУРРИ (малоуглового рассеяния рентгеновского излучения), МУРН (малоуглового рассеяния нейтронов), относящиеся к этой категории методов, применимы к относительно большим количествам образца (до $\sim \text{мм}^3$). Также известен метод мессбауэрографии, в котором используется дифракция γ -квантов. Краткие характеристики дифракционных методов исследования вещества приведена в таблице 5.3.

В основе дифракционных методов лежит простое соотношение для длины волны и расстояния между рассеивающими атомами. Все они основаны на упругом рассеянии излучения, а следовательно, требуют достаточно монохроматического и коллимированного исходного пучка. В настоящее время синхротронные и нейтронные источники, характеризующиеся высокой интенсивностью и яркостью сигнала, сплошным энергетическим спектром в сочетании с эффективной и гибкой оптической системой (зеркала, монохроматоры, щели), обеспечивают достаточно монохроматические пучки рентгеновских лучей или нейтронов, позволяющие к тому же варьировать их энергию.

5.5.1. Основы теории дифракции

Плоскую монохроматическую волну с длиной волны λ и волновым вектором k_0 , где $|k_0| = 2\pi/\lambda$, можно рассматривать как пучок частиц с импульсом p , где $|p| = \hbar/\lambda$. Амплитуда F волны (с волновым вектором k), рассеянной совокупностью из n атомов, описывается уравнением

$$F(s) = \sum_{j=1}^n f_j(s) \exp[2\pi i(sr_j)], \quad (5.26)$$

где вектор $s = (k - k_0)/2\pi = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, $f_j(s)$ – фактор атомного рассеяния, определяющий амплитуду рассеяния изолированным j -м атомом

Таблица 5.3. Краткие характеристики дифракционных методов исследования.

Метод исследования	Принцип действия	Получаемая информация	Объекты исследования	Размер образца
Рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, дифракция синхротронного излучения	Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронной плотности	Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов, распределение электронной плотности	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	> мм ³
Дифракция нейтронов	Упругое рассеяние нейтронов на атомных ядрах	Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов в трёхмерном пространстве кристаллических веществ, упорядочение магнитных моментов	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	~ см ³
Электроннография	Упругое или неупругое рассеяние электронов на электронной плотности	Геометрия свободных молекул в газах, распределение электронной плотности, межатомные расстояния	Молекулярные соединения, нанокластеры	~ мм ³
Нейтроннография	Упругое или неупругое рассеяние нейтронов на ядрах	Сведения об атомной и магнитной структуре материала, тепловые колебания атомов в молекулах и кристаллах (неупругое рассеяние)	Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм	~ см ³
Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ)	Упругое рассеяние рентгеновских лучей на малых углах	Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур	Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц диаметром до 1 мкм	~ см ³
Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН)	Упругое рассеяние нейтронов на малых углах	Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур, упорядочение магнитных моментов	Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц	~ см ³

или ионом с радиус-вектором r_j . Аналогичное выражение можно записать, если считать, что объект объемом V обладает непрерывной рассеивающей плотностью $\rho(r)$:

$$F(s) = \int_V \rho(r) \exp[2\pi i(sr_j)] dV. \quad (5.27)$$

Фактор атомного рассеяния рассчитывают по аналогичной формуле с $\rho(r)$, описывающей распределение рассеивающей плотности внутри атома. Значения

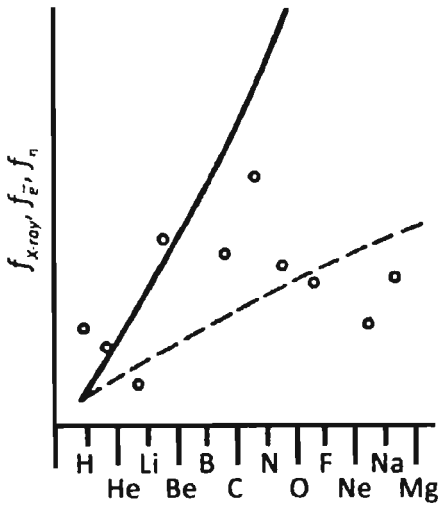


Рис. 5.25. Относительная зависимость усредненных по θ факторов атомного рассеяния рентгеновских лучей (сплошная линия), электронов (штриховая) и нейтронов (точки) от атомного номера Z .

что определяет высокий контраст дифракционной картины для тяжелых атомов. Абсолютные значения f_e ($\sim 10^{-10}$ м) значительно больше, чем f_r ($\sim 10^{-13}$ м), т. е. атом рассеивает электроны сильнее, чем рентгеновские лучи. Также следует отметить большой угол наклона зависимости f_r от Z по сравнению с f_e , что определяет больший контраст рентгеновских дифракционных картин по сравнению с электронной дифракцией (рис. 5.25).

Рассеяние нейтронов происходит на ядрах атомов (фактор f_n), а также в результате взаимодействия магнитного момента нейтронов с магнитным моментом атомов (фактор f_{nm}). Так как радиус действия ядерных сил очень мал ($\sim 10^{-6}$ нм), величина f_n практически не зависит от θ . Кроме того, f_n немонотонно зависит от Z и, в отличие от f_r и f_e , может принимать отрицательные значения. Абсолютная величина f_n составляет $\sim 10^{-14}$ м.

Для γ -излучения помимо рассеяния на электронных оболочках атомов существенную роль может играть резонансное рассеяние на ядрах, для которых наблюдается эффект Мессбауэра (например, ^{57}Fe), что и используют в структурном анализе. Фактор рассеяния f_γ зависит от волновых векторов и векторов поляризации падающей и рассеянной волн.

В целом интенсивность $I(s)$ рассеяния излучения объектом пропорциональна квадрату модуля амплитуды: $I(s) \sim |F(s)|^2$. Однако для построения функции рассеивающей плотности $\rho(r)$ и полного восстановления структуры объекта также необходимо определение фазы $\phi(s)$ для каждого значения s .

атомного фактора специфичны для каждого вида излучения. Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Фактор атомного рассеяния рентгеновского излучения f_r при $\theta = 0$ пропорционален числу электронов в атоме. С увеличением угла рассеяния величина f_r уменьшается. Рассеяние электронов определяется электростатическим потенциалом атома $\phi(r)$, где r – расстояние от центра атома. Атомный фактор рассеяния электронов f_e связан с f_r соотношением

$$f_e(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{Z - f_r(s)}{s^2}, \quad (5.28)$$

где e – заряд электрона и m – масса электрона. Таким образом, факторы атомного рассеяния рентгеновских лучей и электронов монотонно увеличиваются с ростом атомного номера.

5.5.2. Дифракция на кристаллических решетках

Дифракция излучения на упорядоченной решетке кристалла дает дискретные рассеянные пучки, для которых вектор рассеяния s равен вектору обратной решетки H_{hkl} :

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (5.29)$$

где $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\Omega}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{\Omega}$, $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\Omega}$, \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} – базисные вектора элементарной ячейки кристалла, Ω – ее объем, а h , k , l – индексы Миллера для отражающей плоскости. Распределение рассеивающей плотности в элементарной ячейке представляется в виде ряда Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{\Omega} \sum_{h,k,l} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (5.30)$$

где $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\phi_{hkl}]$ – соответствующая структурная амплитуда рассеянного излучения для отражающей плоскости, ϕ_{hkl} – ее фаза.

Для построения функции $\rho(x, y, z)$ по экспериментально определяемым из спектра интенсивностей дифракционной картины величинам $|F_{hkl}|$ применяют различные расчетные и аналитические методы, включая построение и анализ функции межатомных расстояний, метод изоморфных замещений, прямые методы определения фаз.

При точных расчетах, а также при изучении динамики колебаний рассматривают отклонения распределения электронной плотности или потенциала атомов от сферической симметрии и так называемый температурный фактор, учитывающий влияние тепловых колебаний атомов на рассеяние. Для уточнения структуры сложных веществ вводят поправки на поглощение излучения атомами. Для неорганических кристаллов удается восстановить функцию $\rho(r)$ с разрешением до 0,05 нм и определять расстояния между атомами с точностью $\sim 10^{-4}$ нм.

Прецизионный структурный анализ позволяет определять анизотропию тепловых колебаний атомов и особенности распределения электронной плотности, обусловленные химической связью. С помощью структурного анализа удается расшифровывать атомные структуры кристаллов белков и макромолекул. Дифракция рентгеновских лучей также используется для изучения дефектов в кристаллах (в рентгеновской топографии), исследования приповерхностных слоев (в рентгеновской спектрометрии), качественного и количественного определения фазового состава кристаллических материалов (РФА) и т.д.

Ввиду большей эффективности рассеяния электронов в веществе по сравнению с рентгеновским излучением электронография широко применяется для исследования тонкодисперсных и нанокристаллических объектов, а также для изучения разного рода текстур (пленки, гетероструктуры и т. п.). Дифракция

электронов низких энергий ($10 - 300$ эВ, $\lambda = 0,1 - 0,4$ нм) эффективно используется для исследования поверхностей кристаллов: расположения атомов, характера их тепловых колебаний и т. д.

Нейтронтография используется, как правило, для уточнения и дополнения рентгеноструктурных данных. Отсутствие монотонной зависимости f_n от атомного номера позволяет достаточно точно определять положение легких атомов. Кроме того, различие f_n изотопов одного в того же элемента дает возможность изучать распределение изотопов и получать дополнительные сведения о структуре путем изотопного замещения. Исследование магнитных взаимодействий нейтронов с магнитными моментами атомов дает информацию о направлении магнитных моментов атомов в кристаллах и наноструктурах и широко используется в физике магнетизма.

Мессбауэровское γ -излучение отличается чрезвычайно малой шириной линии – около 10^{-8} эВ (тогда как ширина линии характеристического излучения рентгеновских трубок составляет ~ 1 эВ), что обуславливает высокую временную и пространственную согласованность резонансного ядерного рассеяния, что позволяет, в частности, изучать магнитное поле и градиент электрического поля на ядрах. Основными недостатками метода являются ограничения, связанные с малой мощностью мессбауэровских источников, и обязательное присутствие в исследуемом кристалле ядер, для которых наблюдается эффект Мессбауэра.

5.5.3. Дифракция в аморфных веществах

Отдельные молекулы в газах, жидкостях и твердых аморфных телах по-разному ориентированы в пространстве. Поэтому определить фазы рассеянных волн, как правило, невозможно. Интенсивность рассеяния обычно представляют с помощью межатомных векторов r_{jk} , соединяющих пары различных атомов (j и k) в молекулах: $r_{jk} = r_j - r_k$. Картина рассеяния усредняется по всем ориентациям:

$$I(s) = \sum_{j=1}^n f_j^2 + \frac{d}{n} \sum_{j \neq k}^{n(n-1)} f_j f_k \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{s r_{jk}}, \quad (5.31)$$

где $r_{jk} = |r_j - r_k|$. Фактор Дебая–Валлера d компенсирует интерференционные эффекты и выражает, таким образом, степень разупорядочения в образце, определяется дефектами упаковки (статическое разупорядочение) или возникает из-за температурных колебаний атомов (динамическое разупорядочение). Простейшая модель предполагает случайное и изотропное смещение атомов около равновесного положения. В этом случае

$$d = \exp(-(2\pi\Delta x)^2), \quad (5.32)$$

где Δx – среднеквадратичное атомное смещение из равновесного положения вдоль одной из координатных осей.

Первый член уравнения (5.31) описывает атомную составляющую рассеяния $I_a(s)$, второй – молекулярную (или кластерную) составляющую $I_m(s)$. Именно молекулярное рассеяние позволяет определить функцию радиального распределения (спектр межатомных расстояний), по которой рассчитывают геометрическую модель молекулы. Уравнение (5.31) лежит в основе газовой электронографии, используемой для определения строения свободных молекул и кластеров в газовой фазе.

По сути уравнение (5.31) представляет собой трехмерное Фурье-преобразование для массивов сферически симметричных частиц. Анализ упрощенной модели (одномерное Фурье-преобразование) позволяет выделить некоторые особенности, характерные для всех порошковых дифрактограмм. Во-первых, при малых значениях s можно ожидать обнаружения низкочастотных компонент в рассеивающей структуре. Это малоугловая область рассеяния, в которой сосредоточена информация о размере частиц и их внешней форме. За пределами малоугловой области флуктуации интенсивности возникают в результате интерференции на деталях структуры наночастиц или доменной структуре. Размер доменов и фактический размер частиц не обязательно одинаковы, поэтому данные малоугловой дифракции и “традиционной” дифракции на больших углах могут считаться взаимно дополняющими источниками информации.

При изучении различных наноструктур, белков и макромолекул анализ малоуглового рассеяния позволяет определять такие характеристики веществ, как средние размеры пор, кластеров, их распределение по размерам. При исследовании разбавленных растворов коллоидных наночастиц или биополимеров интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей, что позволяет определять геометрические параметры исследуемых структур.

5.5.4. Размерные эффекты в дифракционных картинах наноструктур

Обычно для образцов нанопорошков и нанокompозитов характерны исключительно малые количества веществ, составляющих предельно малые объемы. Как следствие большинство экспериментальных методов исследования этих образцов ограничены в своем применении в связи с низкой интенсивностью детектируемого сигнала. Для методов, использующих рентгеновское излучение, этот фактор является критическим, и применение современных синхротронных источников становится практически необходимым требованием для получения качественных данных о наноструктурированных объектах.

Если размеры изучаемых наноструктур очень малы (<1 нм), то дифракционная картина подобна таковой для аморфного материала ввиду отсутствия дальнего порядка в системе, в то время как аморфная фаза в действительности

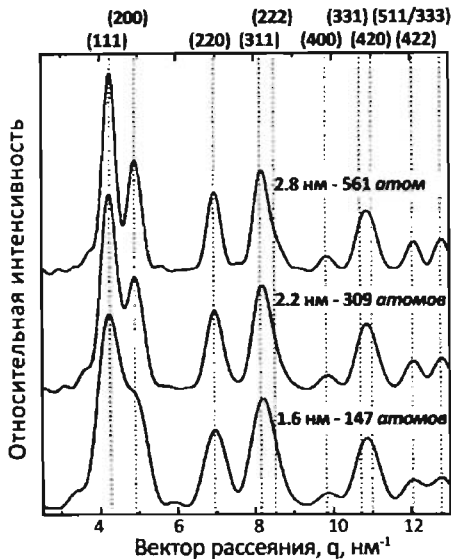


Рис. 5.26. Расчетные дифракционные картины для кубооктаэдрических наночастиц (ГЦК) разного диаметра.

происходит плавное изменение дифракционного профиля: с ростом размера частиц особенности дифракционной картины проявляются более детально. Эти наблюдения формируют основу для прямого анализа дифракционной картины при получении структурной информации из экспериментальных дифракционных данных.

Основные особенности дифракционных картин монокристаллических наночастиц включают небольшие сдвиги положения и значительные уширения брэгговских пиков, а также необычные соотношения интенсивностей дифракционных максимумов. На рис. 5.26 представлены расчетные дифракционные картины нанокластеров золота с гранецентрированной кубической решеткой и диаметром от 1,6 до 2,8 нм, которые содержат от 147 до 561 атомов соответственно. Для сравнения на рис. 5.26 обозначены также положения дифракционных максимумов объемного золота. Сравнение расчетных картин позволяет сделать несколько важных выводов о дифракции излучения на нанокластерах:

- в связи со значительными уширениями дифракционных максимумов, разрешение дифракционных картин может быть недостаточным для определения точного положения перекрывающихся рефлексов;
- разрешенные рефлексы могут располагаться при значениях q , отличных от аналогичных значений у объемного вещества;
- формы пиков, их интенсивность и ширина могут отличаться от экстраполированных значений у объемного вещества;

может отсутствовать. В связи с этим проблема точности описания структуры наночастиц является ключевой задачей при рассмотрении дифракционных данных. Трудности определения структуры наноматериалов дифракционными методами во многом обусловлены двумя свойствами таких систем: малым размером структурных доменов и наличием высокосимметричной и в то же время некристаллической структуры.

Размерно-зависимые и структурно-чувствительные особенности в дифракционных картинах наноструктур могут быть достаточно яркими. Согласно теоретическим расчетам малые монокристаллические частицы имеют точные дифракционные картины как функции размера и структурного типа. В целом, независимо от структуры наночастиц,

- минимумы рассеяния могут достигать нулевого значения;
- на дифракционной картине появляются дополнительные размерно-зависимые особенности.

Анализ уширения дифракционных пиков наноструктур позволил связать размер области когерентного рассеяния с полушириной дифракционного максимума уравнением

$$\Delta_D(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta_0}, \quad (5.33)$$

где $\Delta_D(2\theta)$ – уширение (полуширина) рефлекса ввиду размерного эффекта, λ – длина волны используемого излучения, θ_0 – угол рассеяния и D – размер области когерентного рассеяния. Это уравнение получило название формулы Шеррера, и в настоящее время широко используется для оценки размеров монокристаллических частиц размером от 5 нм до нескольких мкм.

Очевидно, что извлечение количественной информации о структуре наночастиц и нанокластеров сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, в некоторых случаях ошибка оценки размера наночастиц с использованием уравнения Шеррера может достигать 50%. Кроме того, избыточная поверхностная энергия и неполная координация поверхностных атомов приводят к возникновению напряжений в нанокристалле, что также проявляется в сдвиге и уширении дифракционных максимумов:

$$\Delta_S(2\theta) = \eta \operatorname{tg} \theta_0, \quad (5.34)$$

где $\Delta_S(2\theta)$ – уширение (полуширина) рефлекса, обусловленного напряжениями в нанокристалле, η – тензор напряжений, θ_0 – угол рассеяния. Истинное уширение рефлексов описывается как сумма уширений, возникающих благодаря этим эффектам:

$$\Delta(2\theta) = \Delta_D(2\theta) + \Delta_S(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta_0} + \eta \operatorname{tg} \theta_0. \quad (5.35)$$

Кроме того, для нанокластеров могут наблюдаться особые структуры, не характерные для объемных кристаллических веществ. Для большинства металлов с ГЦК решеткой предпочтительные структуры достаточно малых частиц имеют оси симметрии пятого порядка (например, структуры б и в на рис. 5.27), запрещенные в кристаллах. Такие структуры были впервые обнаружены в кластерах золота и позднее подтверждены на ряде других металлов. Хотя все представленные типы кластеров дают точную дифракционную картину, интерпретация дифракционных данных не может быть осуществлена с использованием обычных методов анализа из-за отсутствия дальнего порядка и различия расстояний между отдельными атомами во внешних и внутренних оболочках кластера. Более того, нередко экспериментальные образцы представляют собой смесь нанокластеров с различной структурой. Это сильно усложняет проблему

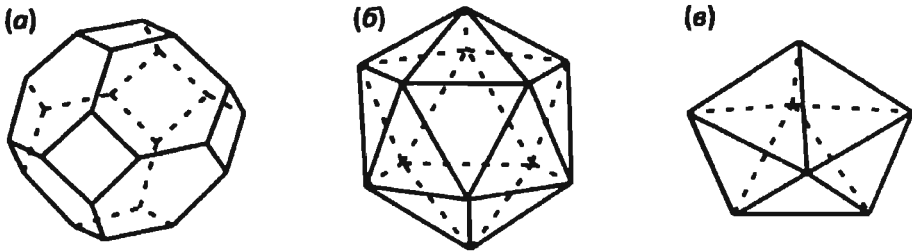


Рис. 5.27. Схематическое представление трех возможных структур металлических наночастиц: а) кубооктаэдр, сформированный ГЦК кристаллом с усеченными (100) и (111) атомными плоскостями; б) икосаэдр; в) декаэдр.

определения их структуры, так как в целом исчезает возможность описания экспериментальных дифракционных данных в приближении однородных наночастиц.

На рис. 5.28 и 5.29 представлены результаты теоретических расчетов дифрактограмм икосаэдрических и декаэдрических нанокластеров золота различного размера. Осцилляционные особенности икосаэдрических и декаэдрических кластеров вблизи 3 нм^{-1} и 6 нм^{-1} (рис. 5.28 и 5.29) являются размерно-зависимыми и возрастают по частоте с ростом размера частицы. Интересно, что с увеличением размера нанокристалла в зависимости от природы рефлекса максимумы могут сдвигаться как в области меньших, так и в области больших q . Эти размерные эффекты наиболее наглядны для дифракционных профилей икосаэдрических и декаэдрических кластеров и характерны для всех структурных типов. В целом

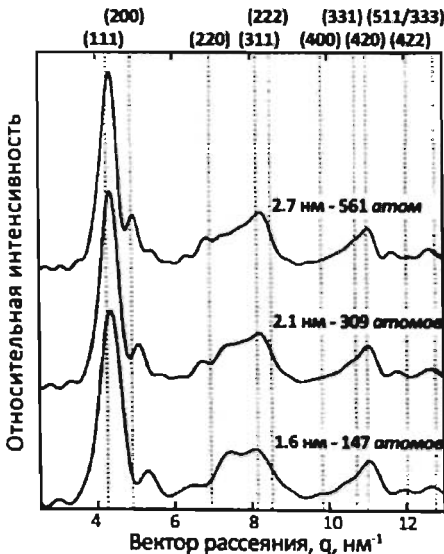


Рис. 5.28. Дифракционные картины икосаэдрических нанокластеров.

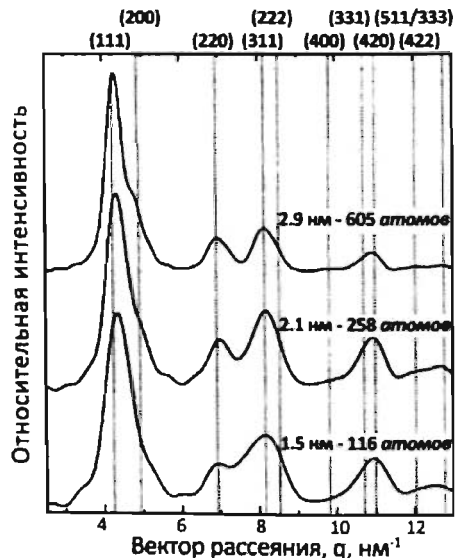


Рис. 5.29. Дифракционные картины усеченных по (100) декаэдрических нанокластеров.

очень важно учитывать неоднородность распределения частиц по размерам в образце (что практически неизбежно на практике) при интерпретации дифракционных данных.

Сравнение дифракционных профилей нанокластеров с положением рефлексов объемного материала иллюстрирует сложность выделения икосаэдрической компоненты, поскольку ее вклад в интенсивность дифракционного профиля наиболее существенен в области, характерной для рефлексов объемной ГЦК фазы золота. Это затруднение еще более усугубляется неоднородностью распределения частиц по размерам.

Все особенности, перечисленные для кубооктаэдрических и икосаэдрических нанокластеров (рис. 5.27а и 5.27б), также применимы и к декаэдрическим структурам (рис. 5.27в). В данном случае отличия дифракционных картин от профиля рассеяния на кубооктаэдрических кластерах не так велики, как в случае икосаэдрических частиц, что объясняется меньшим искажением тетраэдров при переходе от ГЦК к орторомбической структуре.

5.5.5. Характеризация функциональных свойств наносистем дифракционными методами

В последнее время дифракционные методы нашли применение не только при исследовании структуры материалов, но и для характеристики их функциональных свойств. Например, «чувствительность» нейтронов к магнитной структуре материала определила целые направления исследований, такие, как хиральный и флустрированный магнетизм, исследования антиферромагнитного сопряжения в различных подрешетках антиферро- и ферримангнитных кристаллов и т.д.

Необходимо отметить, что непосредственное определение магнитных взаимодействий по экспериментальным характеристикам кривых перемагничивания или по данным мессбауэровской спектроскопии часто затруднено по ряду причин. Во-первых, теоретическое описание одних и тех же экспериментальных зависимостей перемагничивания для системы взаимодействующих наночастиц может быть выполнено с использованием достаточно широкого набора магнитных характеристик, а следовательно, такое описание не является достаточно точным. Во-вторых, поскольку магнитный отклик системы является суперпозицией откликов элементарных частей макросистемы, прямые измерения намагниченности оказываются подвержены влиянию всякого рода магнитных примесей и неоднородностей в образцах. Эта проблема могла быть решена с помощью количественного измерения намагниченности посредством зондовой магнитно-силовой микроскопии миниатюрными датчиками Холла или SQUID-зондами (рис. 5.30). К сожалению, лишь немногие тонкопленочные системы обеспечивают достаточную гладкость поверхности образца для проведения

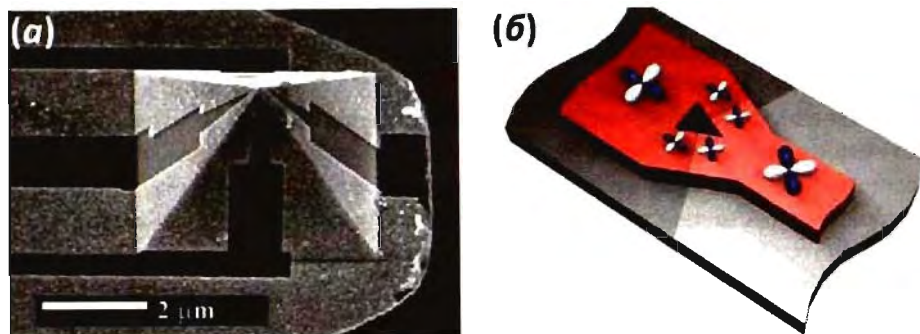


Рис. 5.30. Микрофотография зонда на основе датчика Холла (а) и схема SQUID-зонда для количественной магнитно-силовой микроскопии (б).

измерений в пределах разрешения современной МСМ. Другой колоссальный недостаток силовой микроскопии связан с локальностью метода и невозможностью измерения взвешенных магнитных характеристик по всему образцу. Метод фарадеевского вращения плоскости поляризации также не дает необходимого результата в связи с тем, что обычно используемые длины волн лазеров во много раз превышают характерный размер наноструктур. В связи с этим большую значимость приобретает необходимость развития новых методов экспериментального исследования магнитных взаимодействий на наноуровне.

С другой стороны, уже многие годы известно, что направление и степень упорядочения магнитных моментов в веществе может быть определена с использованием поляризованных нейтронов. В то же время пространственно-упорядоченная структура массивов магнитных наночастиц определяет возможность наблюдения дифракционной картины от плотнейшей упаковки нанокристаллов. Поскольку период пространственно-упорядоченных массивов соответствует нанометровому диапазону, магнитная структура таких наносистем может быть исследована с помощью существующих методов малоуглового рассеяния (поляризованных) нейтронов, доступных в ряде научно-исследовательских институтов ядерной физики и центрах ядерной физики по всему миру (рис. 5.31). Основываясь на этих предпосылках, совсем недавно на основе методов малоуглового рассеяния нейтронов С.В. Григорьевым, Н.А. Григорьевой (СПбГУ) и А.А. Елисеевым (МГУ) был разработан новый метод исследования пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур.

Сечение рассеяния поляризованных нейтронов состоит из ядерного и магнитного вкладов, а также ядерно-магнитной интерференции:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |W_n|^2 F_n(\vec{q}) + |W_m|^2 m_{\perp}^2 F_m(\vec{q}) + 2\bar{P}_0 \bar{m}_{\perp} (W_n W_m \operatorname{Re} F_{nm}(\vec{q})), \quad (5.36)$$

где $W_n = bN_0$ – плотность ядерного рассеяния ($b > 0.4 \times 10^{-12}$ см – характеристическая длина ядерного рассеяния, N_0 – средняя атомная плотность), $W_m = rN_0$ ($r = 0.54 \times 10^{-12}$ см) – плотность магнитного рассеяния, $m_{\perp} = \bar{m} - (\bar{m}\vec{e})\vec{e}$ – состав-

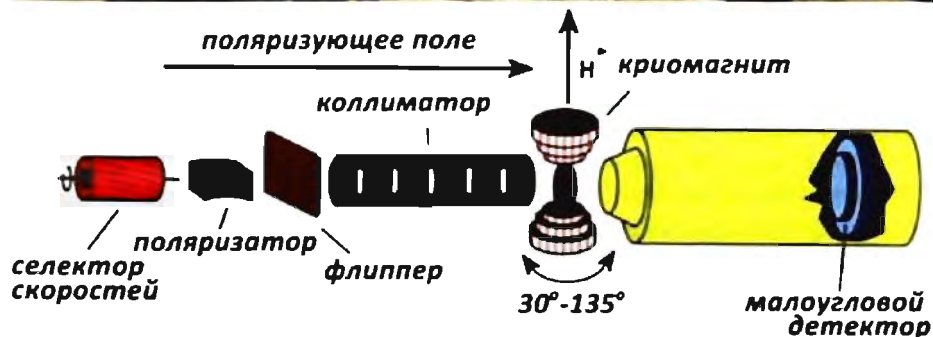


Рис. 5.31. Станция и схема линии малоуглового рассеяния нейтронов SANS-2 на нейтронном реакторе FRG-1.

ляющая намагненности в направлении, перпендикулярном вектору рассеяния (\vec{m} – единичный вектор намагненности и $\vec{e} = \vec{q} / q$); \vec{P}_0 – вектор поляризации, $F_{n(m)}(\vec{q}) = |\Phi_{n(m)}|^2$ – автокорреляционная функция ядерной (магнитной) плотности с $F_{n(m)}(\vec{q})$, рассматриваемым как Фурье-образ соответствующих корреляционных функций плотности состояний, а $F_{nm}(\vec{q}) = \langle \Phi_n^*(q)\Phi_m(q) \rangle$ – кросс-корреляционная функция ядерно-магнитной плотности флуктуаций. Выражение для кросс-корреляции может быть представлено уравнением

$$F_n(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \langle W_n(r)W_n(0) \rangle d\vec{r} \quad (5.37)$$

для автокорреляционной функции флуктуаций ядерной плотности и уравнением

$$F_m(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) S_z^2 \langle W_m(r)W_m(0) \rangle d\vec{r} \quad (5.38)$$

для автокорреляционной функции флуктуаций спиновой плотности. В выражениях (5.37) и (5.38) функция $W_n(r)$ описывает вероятность флуктуаций

ядерной плотности, функция $W_n(r)$ – вероятность того, что спин в позиции \vec{r} параллелен вектору напряженности магнитного поля (или z-оси), а S_z обозначает z-компоненту атомного спина. Кросс-коррелятор флуктуаций ядерно-магнитной плотности записывается как

$$F_{nm}(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \langle W_n(r) W_m(0) \rangle \langle S_z \rangle d\vec{r}. \quad (5.39)$$

Очевидно, что амплитуда магнитных флуктуаций W_m намного меньше амплитуды ядерных флуктуаций W_n , а следовательно, магнитный вклад в рассеяние нейтронов (пропорциональный W_m^2) весьма мал по сравнению с ядерным вкладом. Однако третье слагаемое уравнения 5.36, описывающее интерференцию ядерной и магнитной составляющих, имеет линейную зависимость от амплитуды магнитного рассеяния и может значительно влиять на параметры результирующих спектров.

Хотя уравнение 5.36, описывающее полное сечение рассеяния, выглядит достаточно сложным, ситуация значительно упрощается при возможности смены вектора поляризации: обычно спектры рассеяния измеряются при антипараллельных ориентациях вектора поляризации, что дает возможность извлечь сумму термов ядерного и магнитного рассеяния (первый и второй члены уравнения 5.36) сложением полученных спектров или индивидуальный интерференционный терм (третий терм в уравнении 5.36) их вычитанием.

В то же время, поскольку магнитное рассеяние пропорционально \bar{m} и является функцией вектора рассеяния \vec{q} , отвечающего определенной шкале размеров, то сечение рассеяния может быть использовано для исследования и характеристики корреляций (параллельности) магнитных моментов соседних наночастиц в пространственно-упорядоченном массиве. При этом ядерное рассеяние не зависит от напряженности магнитного поля, а магнитное рассеяние полностью определяется внешним полем, что позволяет выделить магнитное рассеяние как $I_H(q) = I(q, H) - I(q, 0)$ (см. рис. 5.32). Аналогичным образом этот метод можно использовать для определения температурных зависимостей “сонаправленности” магнитных моментов частиц на конкретной шкале размеров: $I_T(q) = I(q, T) - I(q, 300\text{K})$.

Интерференционный терм, представленный векторным произведением векторов поляризации и магнитного момента, отражает намагниченность элементов системы определенного размера, соответствующего $|\vec{q}|$. Как и в случае сечения рассеяния, для пространственно-периодических структур возможно выделить эффекты, относящиеся к конкретной шкале линейных размеров (т.е. расстоянию между ближайшими частицами или параметрам решетки плотноупакованных частиц), и напрямую получить информацию о магнитной структуре массивов наночастиц и процессах перемагничивания. Таким образом, метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов дает нам уникальную возможность непосредственно определять магнитные характеристики и магнитную структуру пространственно-упорядоченных магнитных фаз на наноуровне.

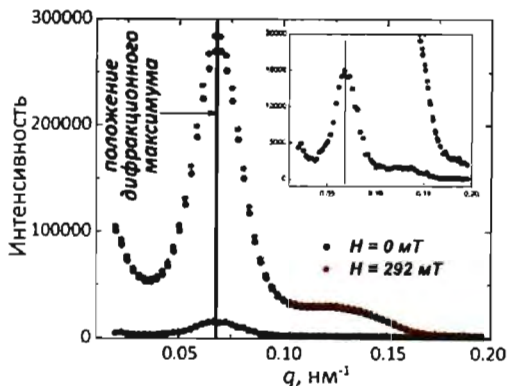
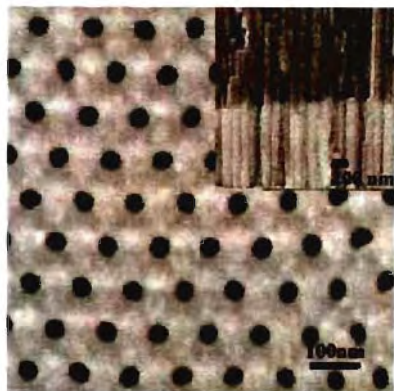


Рис. 5.32. Микрофотография и спектры рассеяния нейтронов на массивах нанонитей никеля в матрице пористого оксида алюминия в полях 0 и 2920 Э. Разностный спектр иллюстрирует наличие магнитного рассеяния от упорядоченной решетки нанонитей в положении дифракционного максимума.

Такие эксперименты впервые были представлены для массивов магнитных нанонитей, сформированных в матрицах мезопористого оксида кремния и пористого оксида алюминия. При приложении внешнего магнитного поля было обнаружено дополнительное рассеивание при q , соответствующем дифракционному максимуму пористой структуры (рис. 5.32), свидетельствующее о присутствии пространственного упорядочения магнитных моментов в композите с периодом, равным периоду структуры композита. Схема нейтронного эксперимента представлена на рис. 5.33.

В соответствии с теоретическими расчетами интенсивность дифракционного максимума зависит от величины внешнего магнитного поля, что позволяет непосредственно изучать процессы перемагничивания в пространственно-периодических структурах. Типичные картины рассеяния при параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного поля к длинной оси наночастиц показаны на рис. 5.34а, г. Вклады магнитного рассеяния и интерференционного терма были извлечены из спектров сечения рассеяния (или интерференции) математической аппроксимацией дифракционного максимума суммой пороховского рассеяния (Porod scattering, $\sim 1/q^4$) и функцией нормального распределения. Результирующие зависимости

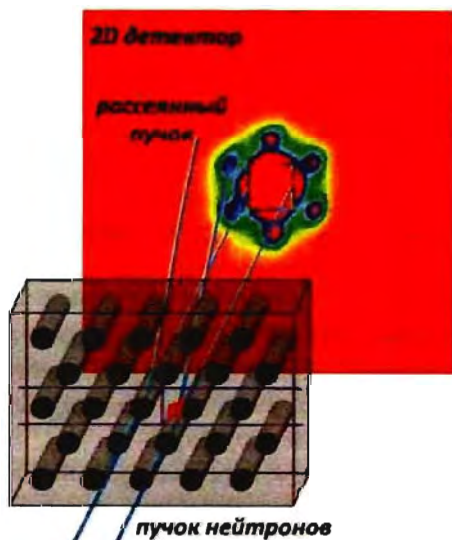


Рис.5.33. Схема рассеяния нейтронов на пространственно-упорядоченной решетке нанонитей.

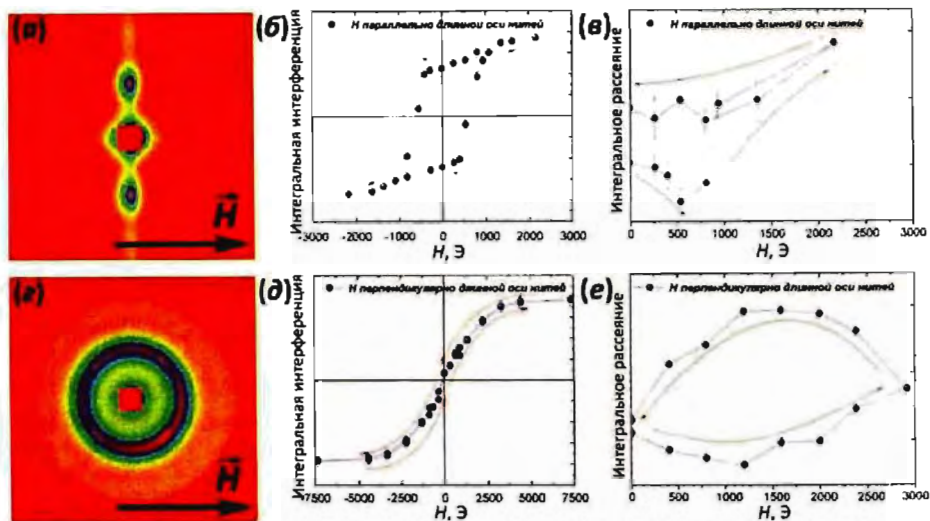


Рис. 5.34. Типичная картина рассеяния нейтронов на массивах нанонитей никеля, расположенных перпендикулярно (а) и параллельно (г) нейтронному пучку; интегральная интерференция (б, д) и сечения рассеяния нейтронов (в, е) как функция внешнего поля.

суммарной интенсивности интегрального сечения рассеяния и ядерно-магнитной интерференции в области дифракционного максимума от величины внешнего магнитного поля приведены на рис. 5.34б, в, д, е. Полученные данные выявили значительный гистерезис интерференционного вклада (и, соответственно, магнитной восприимчивости) образца, намагничиваемого вдоль длинной оси нанонитей, тогда как в перпендикулярной геометрии гистерезиса не наблюдалось, что хорошо согласуется с теоретической моделью процесса перемагничивания для вытянутого цилиндра (рис. 5.34б, д). Необходимо отметить, что во втором случае намагниченность насыщения достигается при больших внешних полях (3000 – 4000 Э), что также соответствует модели намагничивания одномерной частицы ($2\pi M_s = 3050$ Э).

В то же время магнитно-зависимая часть интегрального сечения рассеяния для параллельной геометрии (рис. 5.34в) иллюстрирует разупорядочение магнитных моментов в полях $H = 500 - 1000$ Э, определяющее поле перемагничивания нанонитей (~ 880 Э). Незначительное обратимое увеличение магнитного вклада в больших полях может быть приписано преодолению дальнедействующих обменных взаимодействий между нанокристаллами в пределах одной нити и роли дефектов структуры.

Напротив, в перпендикулярной геометрии наблюдается большой гистерезис магнитного рассеяния (рис. 5.34е), связанный с протеканием нескольких процессов, проявляющихся в ходе намагничивания массивов нанонитей. В нулевом поле моменты нанонитей направлены вдоль длинной оси нитей, но случайно распределены между двумя возможными ориентациями. Приложение

магнитного поля перпендикулярно нитям приводит к отклонению магнитных моментов от длинной оси и изменению намагниченности по некогерентному механизму (разупорядочение магнитных моментов на первой стадии). Дальнейшее увеличение поля «заставляет» моменты нитей ориентироваться вдоль поля с увеличением степени когерентности и ведет к росту магнитного вклада в рассеяние в дифракционном максимуме. Таким образом, локальный минимум на результирующей кривой (рис. 5.34е) при $H \approx 1000$ Э должен быть приписан изменению механизма перемагничивания от “свертки” к когерентному вращению. Полученные данные находятся в хорошем согласии с теоретической моделью перемагничивания анизотропных частиц. Дополнительное рассеяние, появляющееся при уменьшении величины внешнего магнитного поля от максимального значения (2900 Э, обратный ход петли), обусловлено последовательным разворотом моментов от направления трудного намагничивания к легкой оси, что уменьшает тепловые колебания магнитных моментов и таким образом увеличивает когерентность рассеяния (рис. 5.34е). Наконец, уменьшение магнитного упорядочения в области низких магнитных полей может быть приписано эффекту размагничивания, играющему роль дезориентирующей силы, что также вызывает формирование доменной структуры в массиве нанонитей.

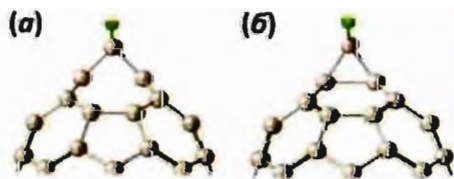
Таким образом, метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в магнитном поле является уникальным инструментом для исследования магнитной структуры и процессов перемагничивания в пространственно-упорядоченных магнитных наносистемах, давая возможность изучать магнитные свойства наноструктур в конкретном интервале размеров, полностью исключая эффекты неоднородности и дефекты микроструктуры образца.

Другое преимущество метода определяется ориентационно-зависимым вкладом периодических наноструктур в интенсивность рассеяния, что позволяет количественно характеризовать даже порошковые образцы. Поскольку дифракционный вклад в рассеяние определяется частицами, ориентированными согласно условию брэгговского отражения, в то время как порошок состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллитов, можно утверждать, что метод обеспечивает исследование частиц исключительно с заданной ориентацией кристаллитов даже в случае порошковых образцов, что крайне важно при использовании векторных внешних полей. Так, для пространственно-упорядоченных массивов одномерных наночастиц основной вклад в рассеяние дают кристаллиты с нанонитями, ориентированными параллельно нейтронному пучку (с шестью рефлексами для плотнейшей гексагональной упаковки нанонитей), а частицы с ориентацией нитей, перпендикулярной нейтронному пучку, дают только 2 рефлекса, тогда как остальные частицы вообще не вносят вклад в дифракционный максимум из-за отсутствия четкой периодичности наноструктур для этих ориентаций. Указанный эффект был предсказан и экспериментально подтвержден при исследовании магнитных нанокомпозитов на основе пленок пористого оксида алюминия.

Контрольные вопросы:

1. Какие методы используются для «заточки» зондов СЗМ?
2. Чем определяется взаимодействие зонда АСМ с исследуемой поверхностью. Как сила Ван-дер-Ваальса зависит от расстояния зонд-образец?
3. Чем определяется разрешение контактного режима в латеральном направлении в АСМ?
4. Какие существуют способы увеличения разрешения АСМ?
5. Использование каких методов позволяет измерять распределение плотности электронных состояний по поверхности исследуемого образца в СЗМ?
6. Каким образом можно выделить силу трения из общего значения латеральных сил?
7. Какая сила действует в вертикальном направлении на зонд, кроме силы реакции со стороны образца?
8. Какая пробоподготовка необходима для исследования образцов методом автономной микроскопии?
9. Как влияет температура, при которой проводится исследование методом автономной микроскопии, на разрешение? Почему?
10. Какой из вышеописанных методов наиболее предпочтителен при исследовании: а) точечных дефектов; б) дефектов упаковки; в) межфазных границ?
11. Какие виды излучения возникают при взаимодействии электронного пучка с образцом? Какие из них возможно непосредственно детектировать и каким способом?
12. Что лежит в основе получения высокого разрешения электронной микроскопии?
13. Сравните катоды с полевой эмиссией и термоэлектронные источники, используемые в электронной микроскопии.
14. Как можно бороться с проблемой стока заряда при исследовании непроводящих образцов с помощью электронной микроскопии?
15. Какие из вышеописанных методов позволяют проводить исследование процессов/реакций в образце *in situ*?

16. Активационный барьер процесса перехода структуры (а) в (б) ($sp^2 \rightarrow sp^3$) оценивается в 10 кДж/моль. Возможно ли из анализа температурной зависимости сигналов в ЯМР спектре оценить данный порядок величины?

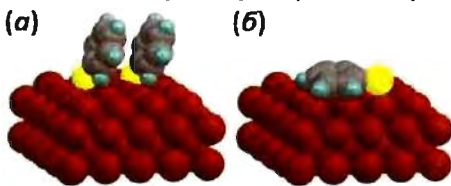


17. В настоящее время наиболее мощный квантовый компьютер представляет собой ионную ловушку с 7-ю ионами Ca^+ . Изобразите схему «обратной связи» на основе ЭПР совмещенной реализации данного квантового компьютера (электромагнитное возбуждение и детектирование без учета перевода орбитальных переходов самих ионов в магнитной ловушке). Считая процессы реорганизации ментальными, оцените время двух тактов информационного обмена.

18. Сформулируйте принципиальные различия между ИК и КР спектроскопией. Почему ИК полосы не активны в КР области, и наоборот.

19. Предложите подход для определения структуры и кинетических характеристик процесса вблизи активационного барьера в жидкофазной реакции. Каким характеристикам (временным) должен удовлетворять прибор и почему?

20. В ходе процесса самоорганизации молекулярных структур ароматической природы и известного строения вами получены два образца: (а) с высокой концентрацией поверхностно-активного вещества, и (б) – с низкой



концентрацией. Предложите непротиворечивый спектроскопический подход для быстрого определения типа организации получившихся структур.

21. Как известно, зонная структура наиболее полно описывает характеристики электронных/дырочных состояний. Она представляет собой зависимость собственных значений вектора состояний (задачи Фока) в k -пространстве (для 1-3D). Опишите необходимые характеристики станции для прямой регистрации структуры k -пространства (например, поверхности полупроводника).

22. Объясните, почему подобные измерения достаточно сложно провести на лабораторном приборе.

23. Вам удалось получить гомогенные пучки узкораспределенных по размеру углеродных нанотрубок, но, к сожалению, рамановский спектрометр недоступен или вышел из строя. Предложите дифракционный подход к решению данной задачи (определение величин пучков и самих трубок). Сформулируйте требования, выполнение которых необходимо для достижения успеха.

24. Каким бы методом вы предпочли бы изучать структурную динамику в процессе формирования атомных кластеров в газовой фазе? О каких характерных временах регистрации сигнала идет речь – возможно ли это?

25. Сформулируйте основные ограничения мессбауэровской спектроскопии. Какие характеристики (строение – свойства) вещества могут быть получены данным методом? Какие есть альтернативы?

26. В чем преимущества нейтронной дифракции по сравнению с рентгеновской и электронной. Опишите ситуацию (и обоснуйте), в которой без привлечения метода нейтронной дифракции поставленная вами задача останется нерешенной?

27. С помощью каких физических и физико-химических методов исследования можно изучать структуру упорядоченных массивов нано- и микрочастиц?

Дополнительная литература:

1. Трейман С. Этот странный квантовый мир. НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». Ижевск, 2002.
2. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Мир, 2004.
3. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications Ed. Dawn Bonnell. Wiley-VCH; 2 edition, 2000.
4. www.nlmdt.ru
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бином, 2005.
6. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия для материаловедения. М.: Мир, 2006. 256 с.
7. Брандон Дж., Каплан У. Микроструктура материалов: Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
8. Нано- и микросистемная техника. 2006. № 3. РАН, Новые технологии.
9. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
10. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
11. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 5. С. 429–463.
12. Европейский синхротронный центр: <http://www.esrf.eu>
13. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С. 149–168.
14. Derome A.E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research. Pergamon Press. 1987.
15. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. С. 332–416.
16. Eliseev A.A., Lukashin A.V., Grigoriev S.V. Magnetic Nanopatterned Films, in Leading-Edge Materials Science Research, Ed. Paul W. Lamont, Nova Science Publishers, 2008, ISBN: 1-60021-798-2, pp. 245-276

ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

6.1. Наномеханизмы и наноустройства. Микро- и нанозлектромеханические системы	355
6.2. Нанозлектроника.....	387
6.3. Молекулярная электроника	398
6.4. Магнитные носители информации.....	411
6.5. Материалы для бионанотехнологии.....	421

Области применения функциональных наноматериалов исключительно многообразны. Анализ текущего уровня развития нанотехнологий позволяет выделить следующие направления и задачи, связанные как с решением фундаментальных задач науки, так и с разработкой конкретных технических приложений:

- **Инженерия.** Создание нанозлектромеханических устройств, молекулярных и наномоторов, систем нанопозиционирования. Разработка методов нанолитографии и молекулярного дизайна, нанометрологии и наносенсорики.
- **Электроника.** Разработка и конструирование полевых транзисторов для ЭВМ, одноэлектронных транзисторов, нанопроводов, диодов, выпрямителей и других элементов нанозлектроники. Развитие молекулярной электроники и устройств записи информации. Исследование нейросетей, создание квантовых компьютеров, развитие спинтроники.
- **Оптика.** Создание лазеров с перестраиваемой длиной волны, люминесцентных источников излучения, сверхточных оптических систем (микрозеркала). Разработка методов нанолитографии. Разработка и внедрение устройств на основе квантовых точек, квантовых нитей и сложных квантовых структур. Разработка волноводов, работающих с использованием эффектов полного внутреннего отражения и дифракции светового излучения. Развитие фотоники (систем обработки информации на основе световодов и фотонных кристаллов).
- **Катализ.** Разработка катализаторов на основе наноструктурированных материалов для селективного катализа. Создание молекулярных сит и селективных сорбентов.
- **Материаловедение.** Создание ультрадисперсных материалов, нанопорошков, нанокерамики, «бездефектных» наноматериалов, направленное получение

наноматериалов с заданными функциональными свойствами, разработка методов самоорганизации наноструктур и методов синтеза низкоразмерных наноструктур.

- **Трибология.** Разработка и изготовление перспективных пар трения и смазочных материалов на основе наноструктур и фуллеренов. Исследование корреляции структуры наночастиц и сил трения.
- **Медицина.** Исследование функций ДНК, РНК и белковых структур, вирусов и антител. Развитие нанофармакологии и наномедицины. Создание магнитных жидкостей для лечения раковых заболеваний. Разработка систем точной доставки лекарств в определенные места живого организма. Создание биосовместимых материалов.
- **Молекулярный дизайн.** Манипуляция отдельными атомами и молекулами и сборка из них новых молекул или наноструктур.

Часто разработки приложений в тех или иных областях нанотехнологии пересекаются. Так, например, создание лазеров с перестраиваемой длиной волны включает в себя не только физическую часть (оптику), но также является материаловедческой, и во многом инженерной задачей, что свидетельствует о междисциплинарности нанотехнологий.

Среди перечисленных направлений на сегодняшний день ведущее положение занимают такие задачи, как разработка наноэлектромеханических систем, нано- и молекулярная электроника, а также создание носителей информации, которые более подробно рассматриваются в настоящей главе.



Рис. 6.1. Рисунок из брошюры Европейской комиссии "Нанотехнологии. Новинки завтрашнего дня"

6.1. Наномеханизмы и наноустройства. Микро- и наноэлектромеханические системы

Основным направлением развития нанотехнологий является возможность интегрирования различных типов наноструктур и создание наноустройств на их основе, что в свою очередь обусловлено общим стремлением к миниатюризации функциональных устройств (такая миниатюризация необходима, например, при освоении космического пространства, в информационных технологиях и т.д.). Можно выделить две основные тенденции в создании наноэлектромеханических систем: уменьшение размера существующих микроэлектромеханических систем и разработку принципиально новых молекулярных двигателей и молекулярных электромеханических устройств. Следует отметить также актуальность работ, посвященных разработке роботов и систем репликации на основе известных биологических систем – вирусов, бактерий и одноклеточных микроорганизмов. Их последующая комбинация с электромеханическими устройствами может помочь реализовать производство машин в нанометровом диапазоне.

Наиболее распространенным подходом к созданию наноэлектромеханических систем является уменьшение размера электромеханических систем, разработанных в последние десятилетия в микрометровом диапазоне. И хотя микроэлектромеханические системы формально не отвечают диапазону нанотехнологий, полезно кратко рассмотреть механические свойства микрообъектов, поскольку на сегодняшний день они достаточно полно изучены, а создание микроэлектромеханических систем является отработанным технологическим процессом. В то же время многие особенности микромеханики могут быть с успехом перенесены в нанодиапазон, обеспечивая таким образом основу для конструирования наномашин.

Для создания микроэлектромеханических устройств сегодня широко используются технологии литографии в сочетании с процессами CVD или электронно-лучевой эпитаксии. Эти технологии ранее нашли применение при сборке логических цепей на основе кремния (современные микросхемы, процессоры и т.д.), в связи с чем была развита обширная инфраструктура производства, которая сделала возможным разработку и массовое внедрение в промышленное производство механических устройств, имеющих компоненты с микрометровыми размерами.

Микро- и наноэлектромеханические (МЭМС и НЭМС) системы предполагают механический ответ на приложенный электрический потенциал или возникновение электрического сигнала как результата механической деформации. Основными преимуществами НЭМС являются миниатюризация и возможность прямого интегрирования устройств с существующей микроэлектроникой.

Однако механическое поведение машин в макро- и микромире оказывается существенно различным. В микромире отношение площади поверхности к объему объекта заметно возрастает, что приводит к значительному увеличению вклада

сил трения в механическое поведение микросистем и доминированию сил трения над силами инерции. На наноуровне эти различия выражаются еще более ярко. Так, времена, затрачиваемые на гашение инерции после придания вращательного движения мячу, лежащему на поверхности стола, и молекуле фуллерена на поверхности монокристалла кремния различаются на несколько порядков. В связи с этим особый интерес представляет рассмотрение характеристических величин, определяющих механическое поведение системы. Обычно эти величины выражают соотношение эффективностей сил (или энергий) в конкурирующих процессах. При этом для сохранения общего механического поведения системы необходимо, чтобы такие соотношения оставались постоянными вне зависимости от ее параметров. Соотношения сил, зависящие от масштаба системы, получили названия законов пропорциональной миниатюризации. Рассмотрим эти соотношения подробнее:

Число Коши (инерционные силы и силы упругости).

Число Коши определяет соотношение инерционных сил и сил упругости в твёрдом теле:

$$C_a = \frac{\rho \omega^2 L^2}{E}, \quad (6.1)$$

где L – размер объекта, ω – характеристическая частота колебаний, ρ – плотность материала, E – модуль Юнга. Согласно соотношению (6.1), частота колебаний обратно пропорциональна длине, что свидетельствует о высоких частотах собственных колебаний микро- и наносистем. С одной стороны, это приводит к ограничению рабочего диапазона НЭМС собственными частотами, а с другой – к высоким динамическим характеристикам.

Число Фруда (инерционные силы и силы гравитации).

Число Фруда показывает соотношение между инерционными силами и силами гравитации:

$$F_r = \frac{v^2}{gL}, \quad (6.2)$$

где L – размер объекта, v – скорость, g – ускорение свободного падения. Так как число Фруда обратно пропорционально длине, то эффект гравитации уменьшается при уменьшении размеров системы. Поэтому в микромире эффектом гравитации можно пренебречь.

Число Вебера (инерционные силы и силы поверхностного натяжения).

Число Вебера выражает соотношение инерционных сил и сил поверхностного натяжения:

$$W_e = \frac{\rho v^2 L^2}{\sigma_s}, \quad (6.3)$$

где L – размер объекта, v – скорость, ρ – плотность, σ_s – поверхностное натяжение. Вклад сил поверхностного натяжения в поведение системы увеличивается с

уменьшением числа Вебера W , соответственно, с уменьшением размера системы. Иначе говоря, при малых размерах системы поверхностные силы доминируют над объемными инерционными силами. Число Вебера характеризует процессы формирования капель, потоки жидкости в капиллярах и т.д.

Число Фурье (однородность распространения тепловой энергии).

Число Фурье определяет соотношение между накопленной энергией и распространяемой тепловой энергией:

$$F_0 = \frac{\lambda \cdot t}{c_p \rho \cdot L^2}, \quad (6.4)$$

где L – размер объекта, t – время, ρ – плотность, c_p – удельная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности. Число Фурье характеризует однородность распространения тепла в системе. При $F_0 < 1$ тело имеет однородную температуру, и градиента температур не возникает. Уменьшение размера системы приводит к значительному ускорению процесса переноса тепловой энергии для постоянного числа Фурье, а следовательно, однородное распределение температуры достигается за очень короткое время, что делает возможным использование тепловых или температурно-контролируемых процессов (например, теплового расширения) в микро- или наномеханике.

Число Рейнольдса.

Число Рейнольдса характеризует соотношение между инерционными силами и вязкостью (силами трения) в потоке жидкости:

$$R_c = \frac{vL}{\nu}, \quad (6.5)$$

где L – размер объекта, v – скорость, $\nu = \eta/\rho$ – кинематическая вязкость (η – динамическая вязкость). Число Рейнольдса определяет режим потока жидкости вокруг некоторого препятствия: в общем случае течение остается ламинарным, пока число Рейнольдса не превосходит некоторого критического значения, а при дальнейшем увеличении R_c поток становится турбулентным. Считается, что для вязкой жидкости при $R_c < 1$ реализуется ламинарный поток, при $1 < R_c < 40$ происходит формирование попутного вихревого потока, при $50 < R_c < 300$ возникает периодический вихревой поток, при $5 \times 10^3 < R_c < 2 \times 10^5$ – нерегулярный попутный поток и отделение граничного слоя, а при $R_c > 2 \times 10^5$ появляется турбулентный след. Для микро- и нанообъектов их размеры оказываются определяющим фактором, что приводит к появлению турбулентности только в случае очень малой кинематической вязкости. Обычно в микро- и наномеханике инерционными силами пренебрегают, то есть нелинейная составляющая в уравнении Навье–Стокса обращается в ноль, что существенно упрощает решение.

6.1.1. Микро- и нанотрибология

Согласно законам пропорциональной миниатюризации, на микро- и наноуровне поверхностные силы доминируют над объемными. В связи с этим при разработке микромеханических систем большое значение следует уделять трению и износу движущихся частей. Надо отметить, что ввиду малой массы микро- и наномеханических элементов они обладают низкой инерцией, что ведет к высоким динамическим характеристикам (скорости отклика) и высокой рабочей частоте собственных колебаний. Трение приводит не только к энергетическим потерям и снижению общего коэффициента полезного действия (КПД) механических устройств, но и к износу, который негативно воздействует на их функциональное поведение и ведет к быстрому старению и поломке элементов. Иначе говоря, трение определяет не только эффективность работы устройства, но и его долговечность.

Обычно под трением понимают механическое сопротивление, возникающее при относительном перемещении двух соприкасающихся тел в плоскости их касания. Сила трения является совокупным эффектом, возникающим в результате упругости, адгезии, вязкости, капиллярных сил, химических особенностей, фононного и электростатического взаимодействий и т.д. На величину трения влияет тип взаимодействующих материалов и состояние их поверхности. В зависимости от условий может преобладать то или другое явление. Таким образом, трение – это взаимодействие контактных областей поверхностей, а следовательно, оно воздействует только на поверхностный слой материала, практически не затрагивая его объем.

В зависимости от масштаба, на котором изучают трение, выделяют макро-, микро- и нанотрибологию. Каждый из разделов трибологии исследует трение в соответствующем масштабе. Так, в макротрибологии трение исследуют на уровне больших объектов и не рассматривают особенностей строения вещества. Основным соотношением макротрибологии является закон Амонтона–Кулона:

$$F_{\text{тр}} = kN, \quad (6.6)$$

где k – безразмерный коэффициент трения, N – сила реакции опоры. Коэффициент трения несет всю информацию о взаимодействующих поверхностях и зависит от температуры, влажности, скорости скольжения и др. В макротрибологии сила трения не зависит от площади контакта двух тел, а саму площадь контакта считают равной геометрической площади контактирующих объектов. При этом величина макроскопической силы трения является усредненной силой трения отдельных микроконтактов, которые могут варьироваться в широких пределах.

Микротрибология исследует взаимодействие элементарных микроконтактов. В отличие от макротрибологии, применяющей представления и терминологию теории сплошных сред, в данном случае используются более фундаментальные понятия, основанные на взаимодействиях отдельных атомов. Во многих моделях процессов трения на микроуровне рассматривают взаимодействие выступа с

некоторой поверхностью. В связи с этим основным экспериментальным методом микротрибологии стала сканирующая зондовая микроскопия (соответствующая методика носит название метода латеральных сил). Острие зонда позволяет "почувствовать" трение на чрезвычайно малой контактной площадке, состоящей из одного или нескольких атомов.

Выделяют жидкое и сухое трение, причем жидкое трение реализуется в большинстве реальных систем (трение является жидким даже тогда, когда на поверхности твердых тел образуется молекулярная пленка жидкости). В качестве сухого трения можно рассматривать процессы трения в вакууме или трение с большой нормальной нагрузкой, что приводит к вытеснению жидкости из-под зонда.

Сила трения является диссипативной силой, то есть при скольжении поверхностей друг по другу происходит рассеяние механической энергии, а каждый из эффектов, приводящих к трению, имеет свой механизм диссипации энергии. В качестве таких механизмов в случае сухого трения выделяют атомарные вибрации, рассеивающие энергию в виде колебаний атомов (фононное рассеяние); разрушение атомарных связей в микронеровностях; разрыв адгезионных связей, возникающих между выступами соприкасающихся поверхностей; возбуждение электрон-дырочных пар (эффективность такого процесса значительно ниже эффективности фононного рассеяния).

Жидкое трение существенно зависит от толщины слоя жидкости. Мономолекулярный слой жидкости фактически не влияет на механизмы диссипации энергии, и этот процесс можно рассматривать в приближении сухого трения. Увеличение количества жидкости на поверхности приводит к блокированию рассеяния энергии по фононному каналу, а преобладающим становится расход энергии на преодоление вязкости жидкого слоя. Для более толстых пленок основную роль играют капиллярные эффекты.

В микротрибологии зависимость силы (сухого) трения от нормальной приложенной нагрузки вычисляется по формуле Баудена–Табора:

$$F_{\text{тр}} = \tau A_c, \quad (6.7)$$

где τ – касательное напряжение, A_c – реальная площадь элементарного контакта. Эта площадь зависит от взаимной упругой деформации контактирующих поверхностей. Площадь такого контакта может быть получена решением задачи Герца (определение деформаций при локальном соприкосновении тел):

$$F_{\text{тр}} = \tau \pi \left(\frac{RN}{K} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (6.8)$$

где R – радиус кривизны выступа или зонда, N – нормальная сила, K – эффективный модуль Юнга, вычисляемый по формуле

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\mu^2}{E} + \frac{1-\mu'^2}{E'} \right), \quad (6.9)$$

где E , E' – модули Юнга, μ , μ' – коэффициенты Пуассона соответствующих

материалов. Для учета адгезионных взаимодействий в твердых телах используют модель Маугиса.

В случае жидкого трения к нормальной силе необходимо прибавить адгезионную составляющую, связанную с наличием капиллярных взаимодействий. Эта сила дополнительно притягивает друг к другу соприкасающиеся поверхности и рассчитывается по уравнению

$$F_c = 4\pi\gamma R, \quad (6.10)$$

где γ – коэффициент поверхностного натяжения. Модель Баудена–Табора хорошо подтверждена на опыте.

Одной из основных особенностей микротрибологии является эффект прилипания-скольжения, заключающийся в неравномерности движения одной поверхности относительно другой. В некоторый момент выступы поверхностей слипаются в результате адгезии или капиллярных сил, и для их последующего отрыва необходима преобладающая сила. Затем выступ перескакивает к другой точке и т.д. Эффект прилипания-скольжения существенно зависит от скорости движения. Так, при достижении некоторой критической скорости скольжения эффект пропадает, и сила трения становится регулярной.

Задачей нанотрибологии является объяснение трения на уровне взаимодействия отдельных атомов. Модель трения на наноуровне рассматривает движение отдельного атома по поверхности в поле потенциальных сил $U(x)$, создаваемых периодическим потенциалом атомов другой поверхности (рис 6.2):

$$U(x) = -U_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right), \quad (6.11)$$

где a – период решетки.

При этом неконсервативность системы достигается введением “искусственной” потери энергии системы при движении атома из верхнего энергетического состояния в нижнее (рис. 6.2). Тогда мгновенная сила трения в каждой точке траектории атома составляет:

$$F_{\text{тр}}(x) = \frac{\partial U(x)}{\partial x}, \text{ при } 0 < x < \frac{\Delta x}{2}, \quad (6.12)$$

$$F_{\text{тр}}(x) = 0, \text{ при } \frac{\Delta x}{2} < x < \Delta x. \quad (6.13)$$

Ввиду упругой фиксации атома в твердом теле потерянная энергия передается вглубь тела в виде фононных колебаний и впоследствии диссипируется. Среднее значение моментальной силы трения на всей траектории движения считают равным силе трения в микротрибологии.

Экспериментальное определение нанотрения методом атомно-силовой микроскопии в режиме регистрации латеральных сил показывает интенсивный эффект прилипания-скольжения. Для качественного понимания нанотрения обычно рассматривают модель движения *упругого* зонда в поле потенциальных сил, создаваемых

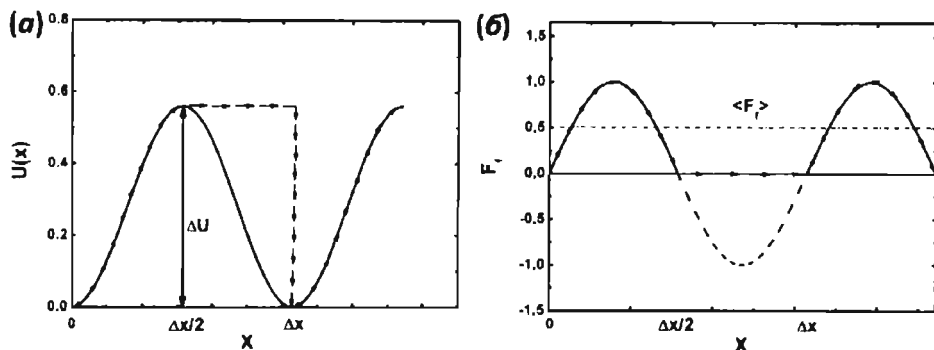


Рис. 6.2. Потенциальная энергия и траектория зонда (а), а также мгновенная и средняя сила трения (б) при движении атома в периодическом потенциале поверхности

периодическим потенциалом атомов сканируемой поверхности. При движении зонда с увеличением потенциальной энергии (в область с высоким потенциалом) зонд испытывает сопротивление образца, соответствующее силе трения. При этом зонд отклоняется и как бы “прилипает” к поверхности. Достигнув максимума потенциала, зонд срывается и начинает колебательные движения в направлении сканирования, которые постепенно затухают, а накопленная энергия диссипируется. Усреднение колебаний зонда позволяет наблюдать скачкообразный характер его движения, что соответствует эффекту прилипания–скольжения. Сила трения при этом имеет пилообразный профиль. В двумерной модели движение имеет некоторые особенности. Зонд движется не только вдоль направления сканирования, но еще и ходит из стороны в сторону, что связано с отклонением зонда от потенциальных максимумов к минимуму энергии.

6.1.2. Наномеханика и износ наномеханизмов

По сравнению с макромеханикой в микро- и наносистемах обычно применяется модель сухого трения. Для смазочных материалов на наноровне сила поверхностного натяжения оказывается настолько велика, что существенно снижает эффективность работы механических элементов. Поэтому в качестве подшипников скольжения в МЭМС и НЭМС используют подшипники сухого трения, которые в некоторых случаях покрывают молекулярными смазочными пленками для уменьшения трения и износа. При этом характеристики пленки и контактной поверхности становятся основными факторами, определяющими силы трения. Однако в связи с трудностью получения идеально гладких поверхностей, технология применения молекулярных смазочных пленок находится пока в стадии разработки и редко используется при создании микро- и наномашин.

Износ материала при длительном трении обуславливается высокой локальностью нагрузки на контактирующих шероховатостях рабочих поверхностей,

что приводит к пластическим деформациям, адгезии или к формированию трещин на поверхности контактирующего материала. Выделяют следующие механизмы износа:

- адгезия (слипание),
- абразивный износ,
- эрозия,
- усталость.

Характерной особенностью микромира является значительный вклад межмолекулярных и межатомных взаимодействий (микрообъекты стремятся к слипанию для уменьшения их общей поверхностной энергии). Адгезионные взаимодействия возникают как результат межмолекулярных сил или перераспределения химических связей в точке контакта. Так, при контакте двух материалов, проявляющих значительную адгезию или химическую растворимость, происходит взаимное проникновение контактирующих материалов и образование химических связей в точке контакта, что приводит к значительному износу контактирующих поверхностей. В связи с этим при проектировании наномашин следует избегать контактов химически однородных поверхностей. Обычно для предотвращения слипания отдельных элементов нано- и микро-машин их покрывают специальными “неклеящими” составами.

При абразивном износе материал стирается из-за неровности поверхностей материалов или из-за присутствия твердых частиц между взаимодействующими поверхностями. При этом более твердый материал удаляет верхний слой с более мягкого материала во время их контакта. Поскольку поверхность металлических материалов покрыта оксидной плёнкой, высокие локальные нагрузки могут привести к ее разрыву и дальнейшему окислению поверхности металла. Процесс последовательного окисления с разрушением поверхностного слоя называют эрозией.

Усталость материала – это изменение его механических и физических свойств в результате действия циклически изменяющихся во времени напряжений и деформаций. Разрушение материала при усталости сопровождается появлением микротрещин, а затем их ростом и появлением макротрещин.

Таким образом, трение приводит к возникновению гармонических осцилляций кристаллической решетки, которые, загугая, преобразуют механическую энергию в тепловую. Трение зависит от материала и пропорционально фактической, а не кажущейся области контакта. К тому же сила трения пропорциональна степени необратимости деформаций и, в частности, зависит от адгезионного сродства материалов. Значительного уменьшения сил трения можно достичь, увеличивая химическую инертность материала. Так, сухое трение с использованием таких материалов, как тефлон, может оказаться значительно меньше жидкого трения, что объясняется высоким фактическим контактом между поверхностями в случае жидкого трения и возрастанием вклада адгезионного трения.

6.1.3. Преобразование энергии

Цель создания микро- и наномеханических устройств заключается в получении силы, способной производить механическое перемещение объектов. Механические устройства, преобразующие энергию в управляемое движение, получили название актуаторов. На сегодняшний день известно большое количество способов преобразования доступной электрической энергии в механическую. По сравнению с традиционно используемым в макроскопических масштабах электромагнитным методом, в нанотехнологии существует возможность использования и других принципов, которые не имело смысла использовать по функциональным или по ценовым характеристикам в макротехнологии. Следовательно, в первую очередь необходимо провести оценку эффективности различных принципов получения механической энергии на наноуровне.

Известно, что сила, создаваемая той или иной системой, а также развиваемая мощность прямо пропорциональны потере ее потенциальной энергии. В связи с этим плотность энергии имеет важное значение для оценки максимальной эффективности наноустройств. В свою очередь любое преобразование энергии связано с потерями, а полезная энергия пропорциональна коэффициенту полезного действия η . Мощность системы P обратно пропорциональна времени τ , затрачиваемому на преобразование энергии W , характерному для каждого конкретного принципа (табл. 6.1):

$$P = \frac{dW}{ds} \frac{ds}{dt} \sim \eta \frac{\Delta W}{\tau} \quad (6.14)$$

Выбор принципа активации (получения механического отклика) проводят с учетом максимальной эффективности, мощности и быстродействия наноустройств. Для потенциальных полей энергия однородной системы пропорциональна ее

Таблица 6.1. Типичные плотности энергии, показатели степени в зависимости силы от масштаба системы, времена отклика и коэффициенты полезного действия различных принципов преобразования энергии микромеханических устройств.

Метод активации	Плотность энергии, Вт·с/м ³	Показатель степени для $F \sim R^n$	Время отклика, τ , мс	КПД, %
Электростатический	10^4	2	$\ll \tau_{\text{мех}}$	0,5
Электромагнитный	10^5	от 2 до 4	$\ll \tau_{\text{мех}}$	<0,01
Пьезоэлектрический	$2 \cdot 10^5$	2	$\ll \tau_{\text{мех}}$	0,3
Памяти формы	$3,5 \cdot 10^5$	2	<50	0,01
Термопневматический	$<5 \cdot 10^5$	2	10	0,1
Биметаллический	10^6	2	<50	10^{-4}
Молекулярный	$2 \cdot 10^7$	–	$\ll \tau_{\text{мех}}$	0,5
Биологическое преобразование энергии	$6 \cdot 10^7$	–	<50	0,6

объему и, следовательно, увеличивается с ростом размера объекта пропорционально R^3 . Однако в случаях использования непотенциальных полей плотность энергии может зависеть от размера иным образом, что приводит к отклонению показателя степени от 3. Сила, развиваемая в процессе преобразования энергии, определяется соотношением

$$F = \eta \frac{dW}{ds}, \quad (6.15)$$

где ds – малое перемещение, а соответствующий показатель степени в уравнении, выражающем зависимость силы от размера, уменьшается на 1. В общем случае связь между силой и масштабом системы может быть описана соотношением $F \sim R^n$. Анализ этой зависимости для различных методов активации позволяет предположить возможность изменения их эффективности при переходе от макро- к микродиапазону.

Действительно, в микро- и наносистемах вместо электромагнитного принципа преобразования энергии, используемого повсеместно в макроэлектронике, часто используют пьезоэлектрический или электростатический эффекты (табл. 6.1).

6.1.4. Электростатические актюаторы

Принцип работы электростатических актюаторов основан на взаимном притяжении заряженных элементов электромеханических систем. Основной способ реализации электростатических актюаторов заключается в создании системы плоскопараллельных конденсаторов (табл. 6.2). Энергию плоского конденсатора рассчитывают по формуле

$$W = \frac{CU^2}{2}, \quad (6.16)$$

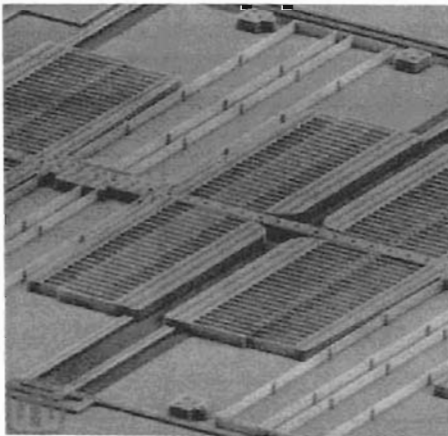


Рис. 6.3. Гребневый микродвигатель
(www.sandia.gov)

где C – емкость, U – напряжение между обкладками конденсатора.

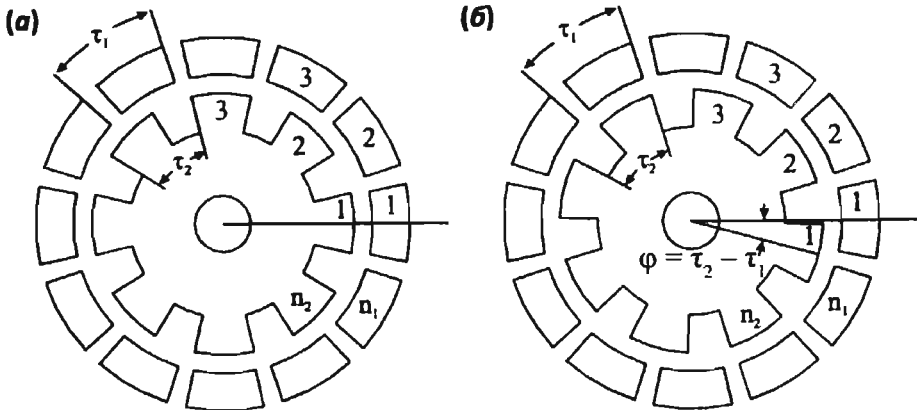
Однако для генерации значительных сил притяжения необходима высокая емкость конденсаторов, что может быть реализовано только увеличением площади взаимодействующих пластин. Такого увеличения площади достигают созданием гребневых микродвигателей, имеющих большое количество встречностержневых проводящих полос (рис. 6.3). При этом увеличение емкости пропорционально количеству стержней, а КПД такого двигателя достигает 50%.

Таблица 6.2. Варианты реализации электростатических актюаторов на основе плоскопараллельных конденсаторов

Метод активации	Схема реализации актюатора	Емкость конденсатора и действующая сила
Перпендикулярное движение		$C = \frac{\epsilon_0 S}{x}$ $F(x) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 S}{x^2} U^2$
С сердечником из диэлектрика		$C = \frac{\epsilon_0(l-y)z}{d} + \frac{\epsilon_D y z}{d}$ $F(y) = \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_D - \epsilon_0)z}{d} U^2$
С сердечником из проводника		$F(y) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 z d'}{d(d-d')} U^2$
Боковое движение		$C = \frac{\epsilon_0 y z}{d}$ $F(y) = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 z}{d} U^2$

Следует отметить, что при использовании принципа электростатической активации сила, действующая на электроды, всегда является силой притяжения, вне зависимости от полярности или разности потенциалов. В связи с этим движение элемента в двух направлениях будет требовать приложения двух фаз. Реализация двигателя роторного типа возможна только при наличии трех фаз. Схема трехфазного роторного двигателя на основе 12-сегментного статора и 8-сегментного ротора с различными угловыми растворами τ_1 и τ_2 представлена на рис. 6.4.

Вращение ротора достигается последовательным приложением потенциала на сегменты 1, 2 и 3. Сегменты ротора последовательно притягиваются к элек-



тродам статора, а движение происходит из-за нерегулярности расположения взаимодействующих сегментов ротора и статора. Аналогичный принцип иногда применяют в линейных двигателях.

Основными преимуществами использования электростатического принципа активации являются высокая эффективность механизмов (высокий КПД), легкость реализации и низкие силы трения между элементами.

6.1.5. Магнитные актюаторы

Принцип создания электромагнитного преобразователя энергии на наноуровне был привнесен из макроэлектроники. К классу магнитных микро- и наноактюаторов относят как электромагнитные, так и магнитострикционные актюаторы. Основным компонентом большинства магнитных актюаторов является тонкая пленка ферромагнетика (никеля или пермаллоя) на консольных балках или балках кручения. Для создания магнитного слоя обычно используют электрохимическое осаждение. Механизм электромагнитной активации иллюстрирует рис. 6.5. Механическая сила возникает в результате притяжения или отталкивания ферромагнитного слоя во внешнем магнитном поле. Под действием последнего ферромагнетик намагничивается, а его магнитный момент, взаимодействуя с внешним магнитным полем, создает вращающий момент и изгибает балку.

Проблема магнитных актюаторов на микро- и наноуровне заключается в создании обмоток электромагнитов, а также в большом количестве ограничений, накладываемых на рабочий материал ферромагнетика (которые связаны как с микрообработкой материала, так и с наличием суперпарамагнитного предела). Таким образом, магнитные актюаторы имеют низкие КПД и потребляют большое количество энергии. Тем не менее, этот тип активации может быть использован в случаях применения внешнего магнитного поля.

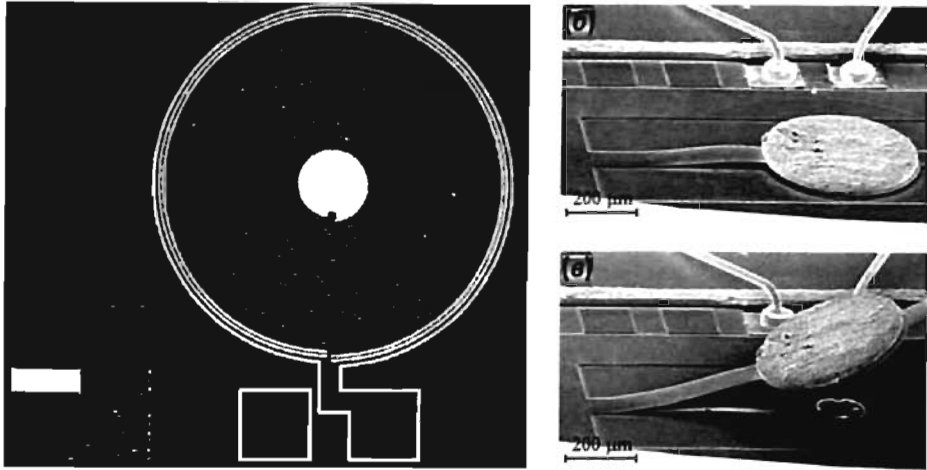


Рис. 6.5. Микроэлектромагнит на основе медной катушки, изготовленной методом литографии фокусированным пучком (а), и работа электромагнитного актюатора с нанесенным полимерным магнитным слоем (б, в)

6.1.6. Пьезоэлектрические актюаторы

Одним из основных по распространенности типов микро- и нанозлектромеханических устройств являются пьезоэлектрические актюаторы. В основе их создания лежит как прямой, так и обратный пьезоэлектрический эффект. Прямой эффект состоит в появлении электрических зарядов разного знака на противоположных концах пьезоэлектрика при механической деформации:

$$D_i = d_{ik} \sigma_k + \epsilon(d)_{ik} E_i, \quad (6.17)$$

где D_i – вектор электрической поляризации, E_i – напряжённость электрического поля, σ_k – механическое напряжение, d_{ik} – пьезоэлектрические коэффициенты, $\epsilon(d)_{ik}$ – коэффициенты диэлектрической проницаемости.

Обратный пьезоэлектрический эффект состоит в деформации пьезоэлектрика под действием внешнего электрического поля:

$$\epsilon_k = d_{ik} E_i + S(E)_{ik} \sigma_k, \quad (6.18)$$

где ϵ_k – относительная деформация, $S(E)_{ik}$ – коэффициенты упругой деформации.

На сегодняшний день известен широкий круг пьезоэлектрических материалов с различной степенью асимметричности кристаллической решетки, что позволяет подобрать необходимые пьезоэлектрические коэффициенты для конкретной области применения. Кроме того, стало возможным создавать пьезоэлектрическую керамику поляризацией некоторых сегнетоэлектрических материалов. Это обуславливает многообразие систем активации на основе пьезоэлектрических устройств (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Схемы пьезоэлектрических микро- и наноактюаторов.

Тип актюатора, принцип действия, основные преимущества и недостатки	Конструкция актюатора
<p>Блочные актюаторы</p> <p><i>Принцип действия:</i> пластины пьезоэлектрика и проводника располагают последовательно, расширение происходит за счет разности потенциала между пластинами проводника.</p> <p><i>Преимущества:</i> простота реализации, высокое разрешение, высокая скорость отклика, высокая мощность, низкое энергопотребление.</p> <p><i>Недостатки:</i> низкая степень деформации, гистерезис перемещения.</p> <p>Актюаторы этого типа получили широкое практическое применение (в частности, в устройствах нанопозиционирования).</p>	 <p style="text-align: center;">блочная структура</p>
<p>Двигатели вращения стоячей волны (ультразвуковые)</p> <p><i>Принцип действия:</i> пьезоэлектрик используется для получения вибрации, вращающей ротор.</p> <p><i>Преимущества:</i> простота реализации.</p> <p><i>Недостатки:</i> низкая выходная мощность, низкое разрешение, низкий КПД.</p>	
<p>Двигатели вращения бегущей волны (ультразвуковые)</p> <p><i>Принцип действия:</i> ротор подвергается сжатию в направлении, противоположном статору, образуя движение, обратное направлению волны.</p> <p><i>Преимущества:</i> высокое разрешение, высокая выходная мощность.</p> <p><i>Недостатки:</i> сложность реализации.</p> <p>Актюаторы используют в устройствах автофокусировки.</p>	
<p>Биморфные актюаторы</p> <p><i>Принцип действия:</i> деформация балки за счет разности параметров ячейки двух пьезоэлектриков (один – в растянутом, другой – в сжатом состояниях).</p> <p><i>Преимущества:</i> высокая общая деформация, низкая стоимость, малое энергопотребление.</p> <p><i>Недостатки:</i> небольшая выходная мощность, медленное действие, низкий КПД.</p> <p>Находят широкое применение в микрзеркалах, микроманипуляторах, дозаторах, насосах, клапанах, датчиках расхода жидкости и газа.</p>	

Тип актюатора, принцип действия, основные преимущества и недостатки	Конструкция актюатора
<p>Двигатель с ударным механизмом <i>Принцип действия:</i> в двигателе этого типа используют трение покоя и силу удара, которая возникает из-за резкой деформации пьезоэлемента. На первой стадии движения пьезоэлемент быстро растягивают, генерируя большую "реактивную" силу позиционируемого элемента, превышающую силу трения покоя. Затем пьезоэлемент медленно сжимают и резко останавливают, что позволяет использовать инерцию груза и дополнительно передвинуть позиционируемый элемент. <i>Преимущества:</i> высокая скорость линейного движения, простота реализации. <i>Недостатки:</i> низкое разрешение, низкий КПД.</p>	<p>позиционируемый элемент, пьезоэлемент, груз</p> <p>исходное состояние</p> <p>быстрое растяжение</p> <p>медленное сжатие</p> <p>резкая остановка</p>
<p>Двигатель "стик-слип" <i>Принцип действия:</i> пьезоэлектрические ножки с подвижной верхней частью используют для пошагового перемещения движка, резкий перепад напряжения позволяет деформировать пьезоэлемент, тогда как положение движка не изменяется ввиду его инерции. <i>Преимущества:</i> высокая скорость линейного движения. <i>Недостатки:</i> низкое разрешение.</p>	<p>пьезоэлектрик, движок, напряжение, время</p> <p>стик</p> <p>слип</p> <p>стик</p> <p>слип</p> <p>1 шаг</p>
<p>Шаговые двигатели с червячной передачей <i>Принцип действия:</i> передвижение происходит за счет последовательного использования 3-х пьезоэлектриков. <i>Преимущества:</i> неограниченное перемещение, высокое разрешение, скорость до 2мм/с. <i>Недостатки:</i> сложность реализации, высокая цена, невысокая боковая нагрузка.</p>	<p>$U > 0V$, $U > 0V$</p> <p>$U > 0V$, $U > 0V$</p> <p>$U > 0V$, $U > 0V$</p> <p>$U > 0V$, $U > 0V$</p> <p>$U > 0V$, $U > 0V$</p>

Малое изменение параметра решетки под действием разности потенциалов в пьезоэлектриках позволяет с высокой точностью управлять пьезоэлектрическими актюаторами и перемещать нанообъекты, что нашло широкое применение в различных устройствах позиционирования. В частности, пьезоактивация используется в сканирующей зондовой микроскопии для получения сверхвысокого разрешения (предел разрешения нанопозиционирующих устройств в настоящее время составляет 10^{-11} м). Однако вследствие малых перемещений достижимый диапазон управления достаточно мал, что требует разработки альтернативных систем позиционирования, таких, как пьезоэлектрические биморфные актюаторы или многослойные пьезоэлектрические актюаторы. Характерной чертой пьезоэлектрических актюаторов является переход от растяжения к сжатию при переключении полярности, что эффективно используют в различных типах активации.

Основным ограничением применимости принципа пьезоэлектрической активации является возможность диэлектрического пробоя или короткого замыкания при приложении высокого напряжения, что накладывает определенные ограничения на толщину слоя пьезоэлектрика.

6.1.7. Тепловые актюаторы

Тепловые актюаторы основаны на эффектах теплового расширения или деформации контакта двух материалов (часто пары металл-диэлектрик) за счет различия в коэффициентах теплового расширения (рис. 6.6). Обычно нагревание элементов производят, пропуская через них электрический ток. Тепловые актюаторы могут создавать достаточно большие силы, однако эффективность использования энергии оказывается весьма мала. Увеличение разницы коэффициентов теплового расширения материалов позволяет несколько увеличить

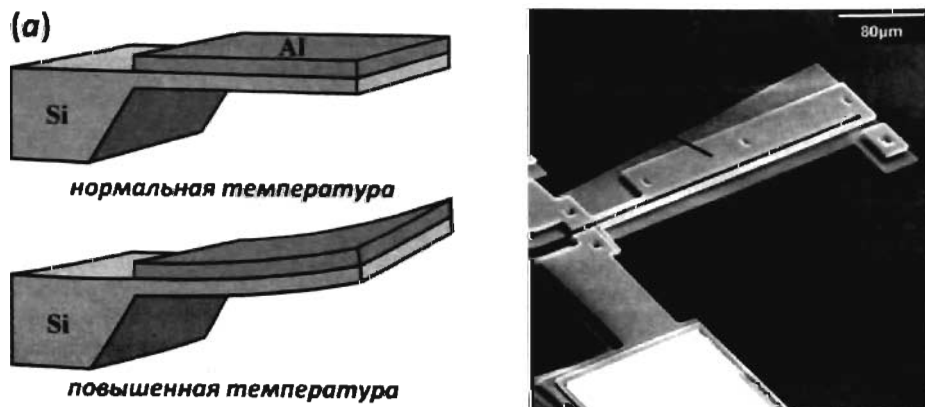


Рис.6.6. Принципиальная схема действия (а), и микрофотография (б) теплового актюатора

КПД, однако общая эффективность этих устройств обычно не превышает 0,1%. Увеличения КПД можно достичь, используя в качестве рабочего тела газы или жидкости, имеющие значительно больший коэффициент теплового расширения, чем твердые тела (термопневматические микроактюаторы).

Преимущества тепловых микро- и наноактюаторов заключаются в простоте их производства и возможности применения широкого круга материалов, а к недостаткам относят низкие КПД и необходимость охлаждения для возвращения актюатора в исходное положение, что значительно ограничивает действие этих устройств.

6.1.8. Гидравлические актюаторы

Метод гидравлической активации основывается на использовании передачи избыточного давления в жидкости системами микронасосов и микроклапанов, обычно управляемых пьезомикронасосами (рис. 6.7). Внутри устройства жидкость проводится по микрокапиллярам, а обратная передача энергии потока наноустройствам осуществляется с использованием микро- и нанотурбин или поршневых механизмов. Этот тип актюаторов считается одним из наиболее перспективных для использования в медицине и сегодня получает широкое распространение в системах анализа белков и иммуноглобулинов (так называемые "лаборатории на чипе", см. разд. 6.8). Основными особенностями гидравлического метода активации является возможность передачи энергии с макро- на микро- и даже на наноуровень последовательным уменьшением диаметра капилляра, что позволяет достигать довольно больших мощностей микромашин, а также возможность передачи импульса по криволинейным траекториям в капиллярах. Гидравлические актюаторы могут иметь большой КПД в связи с малыми затратами на трение. Тем не менее изготовление этого типа актюаторов является весьма сложной задачей, в связи с чем обычно они имеют довольно большие размеры.

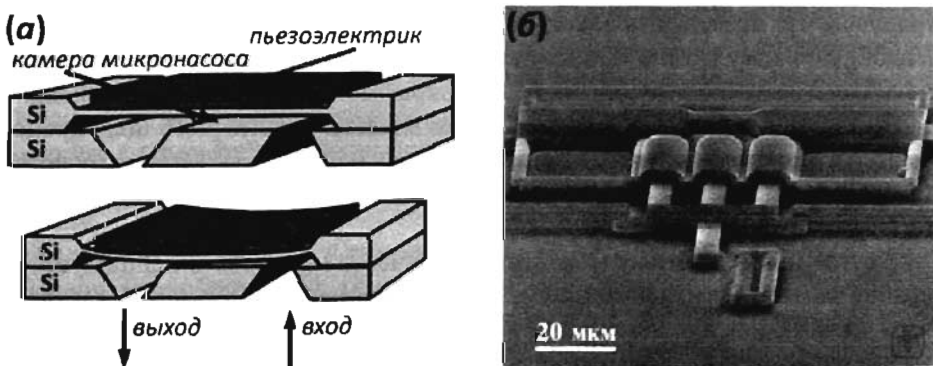


Рис. 6.7. Принципиальная схема действия (а), и микрофотография (б) гидравлического актюатора

6.1.9. Сенсорные НЭМС

Основой целого ряда чувствительных устройств, работающих в нанодиапазоне, являются различные типы кантилеверов (балка, закрепленная в какой-либо точке и находящаяся в состоянии равновесия). При этом собственная частота колебаний кантилевера зависит от соотношения его длины и толщины. Самое простое сенсорное устройство состоит из совокупности кантилеверов, имеющих разное отношение длины к ширине. Колебание кантилеверов может возбуждаться любым из рассмотренных ранее методов (например, пьезоэлектрически), а систему регистрации частоты колебаний можно реализовать с использованием оптического отражения. Нужно отметить, что регистрация частоты колебаний кантилевера оптическими методами затруднена при переходе с микро- на наноуровень. Это связано с наличием дифракционного предела, то есть с невозможностью отражения света от объекта, размер которого меньше длины волны излучения. Для точной регистрации движения в МЭМС и НЭМС используются емкостные датчики. В частности, именно такая система реализована в МЭМС акселерометрах, используемых в настоящее время в системах активации подушек безопасности. Собственная частота кантилевера определяется соотношением

$$\omega \sim \left(\frac{E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{L^2}, \quad (6.19)$$

где E – модуль Юнга, ρ – плотность материала, d – толщина балки, L – длина балки.

Использование специальных покрытий кантилевера материалами, обладающими отличным от материала балки коэффициентом термического расширения, позволяет фиксировать изменение частоты колебаний кантилевера в зависимости от температуры среды (из-за напряжений, создаваемых в плоскости контакта балки и покрытия). Чувствительность такого устройства лежит в области микроградусов, что позволяет использовать их в качестве инфракрасных сенсоров. Подобную схему можно применить и для создания детекторов постоянных магнитных полей. В этом случае балку покрывают материалом, проявляющим эффект магнитострикции. Под действием внешнего магнитного поля происходит изгиб балансира и изменение его резонансной частоты. Такие устройства могут детектировать магнитные поля с магнитной индукцией вплоть до 10^{-5} Гс (гаусс) [10^{-9} Т (тесла)].

Другое применение нанoeлектромеханических устройств использует их крайне малые эффективные массы, что делает резонансную частоту кантилевера чрезвычайно чувствительной к малым изменениям массы. Так, используя малые кантилеверы, можно провести “взвешивание” отдельной адсорбированной молекулы.

Уравнение движения груза массой M на упругой балке с учетом сопротивления среды (пропорционально скорости $\frac{dx}{dt}$ осциллирующей массы M) выражается уравнением

$$M \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = 0, \quad (6.20)$$

где K – константа упругости балки.

Решение этого уравнения для малого фактора затухания b приводит к соотношению

$$X(\omega) = A e^{-\frac{b}{2M} t} \cos(\omega t + \sigma), \quad (6.21)$$

в котором частота колебаний

$$\omega = \left[\frac{K}{M} - \left(\frac{b}{2M} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.22)$$

Полученное выражение описывает систему, осциллирующую с фиксированной частотой и с экспоненциально убывающей во времени амплитудой колебаний. Для осциллирующей балки главным источником торможения является сопротивление воздуха, которое пропорционально ее поверхности. Так как поверхность наноразмерного кантилевера очень мала, фактор затухания также оказывается малой величиной (такие кантилеверы фактически не рассеивают энергию).

Если к затухающему гармоническому осциллятору приложить внешнюю осциллирующую силу, то при равенстве частоты внешней силы и собственной частоты осциллятора будет наблюдаться резонанс. Увеличение амплитуды при резонансе зависит от фактора затухания. Следует отметить, что меньшему фактору затухания соответствует более узкий пик резонанса и большее увеличение амплитуды. Фактор добротности для резонанса задается соотношением

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}, \quad (6.23)$$

где $\Delta\omega$ – полуширина линии резонанса, а ω_0 – резонансная частота. Фактор добротности характеризует отношение потенциальной энергии колебания к энергии, рассеянной за один цикл. Таким образом, величина $1/Q$ является мерой диссипации энергии. Наноразмерные кантилеверы фактически не рассеивают энергию, а следовательно, очень чувствительны к внешнему тушению колебаний. Высокодобротные устройства также характеризуются низким термомеханическим шумом. Для высокодобротных электрических устройств величина Q имеет порядок нескольких сотен, в то время как НЭМС обладают в 1000 раз большими значениями добротности. Одним из основных практических применений сенсоров на основе кантилеверов (в частности, кантилеверов со специальными пьезоэлектрическими, магнитными и т.д. покрытиями) является сканирующая зондовая микроскопия.

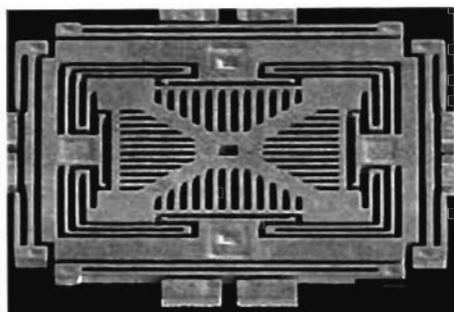


Рис. 6.8. Микроакселерометр на основе кремниевых МЭМС

Другим ярким примером наносенсоров на основе НЭМС являются акселерометры и гироскопы, пожалуй, наиболее коммерчески успешные устройства, контролирующие раскрытие подушек безопасности в автомобилях и перемещение активных сенсорных матриц в современных кино- и фотокамерах (рис. 6.8). На основе микро- и нанoeлектромеханических систем были созданы оптические переключатели и затворы, сенсоры напряжений и

давления, динамометры и даже вибросочувствительные джойстики для новых игровых приставок Nintendo.

Заметное распространение получили биомедицинские МЭМС имплантаты, нашедшие применение в качестве звуковых сенсоров, раскладывающих звуковые волны на фурье-гармоники. Устройство имплантируется непосредственно в человеческое ухо, после чего полученные фурье-компоненты напрямую передаются слуховому нерву, благодаря чему глухие люди обретают возможность слышать. В настоящее время разрабатываются аналогичные устройства для восстановления зрения. Как ожидается, рынок биомедицинских сенсорных имплантатов на основе МЭМС в ближайшее время будет стремительно расти.

6.1.10. Технологии производства МЭМС и НЭМС

В настоящее время существует несколько базовых технологий производства МЭМС и НЭМС:

- технология объемной микрообработки (включает сухое травление и жидкое химическое анизотропное травление);
- поверхностная микрообработка (осаждение пленок, литография);
- LIGA-технология (технология формирования объемных структур с использованием синхротронного излучения, LIGA – аббревиатура немецких слов: *litographie* – литография, *galvanoformung* – гальванообработка, *abformung* – прессование);
- SIGA-технология (Silicon LIGA);
- MUMPs процесс (Multiuser MEMS process – интегрированная автоматизированная технология литографии и травления, оптимизированная для решения различных задач).

Все перечисленные технологии позволяют создавать большое количество устройств одновременно и получили широкое распространение в полупроводниковой технике. Однако для внедрения линий производства микро- и нанoeлектромеханических систем необходимы значительные затраты, связанные с требо-

ваниями высокой точности и разработки автоматизированных методов контроля качества получаемых устройств. В связи с этим в последнее время большое значение приобрели этапы проектирования и моделирования микро- и наноустройств. При создании наномоторов перечисленными выше методами серьезные проблемы возникают из-за их малых размеров и еще более малых воздушных зазоров, что для большинства актюаторов приводит к крайне малому сроку службы из-за попадания в них пыли и возникновения поверхностных дефектов.

6.1.11. Материалы для МЭМС и НЭМС

К материалам, используемым в микро- и нанотехнологии, предъявляются весьма жесткие требования, включающие их высокую химическую чистоту и устойчивость к внешним воздействиям, а при использовании комбинаций различных материалов – их химическую, кристаллохимическую и механическую совместимость. При проектировании и создании наноустройств выделяют две группы используемых материалов:

- Конструкционные материалы, необходимые для формирования вспомогательных элементов: стекло, монокристаллический, поликристаллический и пористый кремний, диоксид и нитрид кремния, алюминий, вольфрам, никель, медь, золото, углерод;
- Функциональные материалы, выполняющие функции источников движения, механизмов передачи движения, сенсорных и активирующих сред: пермаллой, кварц, оксид цинка, пьезокерамика, полупроводники $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^VI$.

6.1.12. Молекулярные актюаторы

Совершенно иной принцип механической активации связан с использованием молекулярных систем, способных к механическому перемещению под действием внешних факторов, таких, как УФ-излучение, температура, pH среды и т.д. Примером молекулярного актюатора является молекула азобензола (рис. 6.9). Изомеры азобензола характеризуются различием спектров поглощения, а также возможностью изомеризации под воздействием излучения. Так, транс-азобензол переходит в цис-изомер под воздействием излучения с длиной волны 313 нм. Воздействие на цис-изомер светом с длиной волны более 380 нм вызывает обратную перестройку молекулы в транс-форму.

Использование фотоизомеризации полиазобензола под действием света с длиной волны 365 нм позволяет создать механическое напряжение и движение кантилевера в системе, представленной на рис. 6.9. Воздействие на цис-изомер светом с длиной волны более 380 нм вызывает возвращение полимерной цепи в обычную транс-форму. Освещением полимера переменными импульсами света с длинами волн 420 и 365 нм можно осуществлять осцилляцию кантилевера. Это

что в клетках действует не меньше полсотни переносящих или передвигающих груз молекул. Некоторые основные принципы их работы стали известны благодаря уже ставшим классическими работам по изучению физиологии и биохимии мышц. Все эти механизмы работают по одному и тому же фундаментальному принципу – катализатор (часто аденозинтрифосфат), взаимодействуя с молекулой «мотора», переводит ее в метастабильное, механически-ограниченное состояние, последующая релаксация которого совершает полезную работу. Таким образом, происходит преобразование химической (или электрической) энергии в механическую энергию гибкой молекулы, которая в результате оказывается способной хватать и перехватывать “руками” своих химических связей некое гибкое длинное внутриклеточное волокно (микротрубку, актиновое волокно или спираль ДНК) и в результате ползти по нему вместе с грузом.

По-видимому, природа “изобрела” этот принцип давным-давно, еще на заре возникновения жизни, во времена одноклеточных организмов и постепенно расширила сферу его применения на все виды внутри- и межклеточных движений. Далее мы рассмотрим основные типы моторов, действующих в живых клетках.

АТФ-синтетаза

АТФ-синтетаза – фермент, предназначенный для синтеза или гидролиза молекул АТФ, а также для переноса протонов (H^+) через мембрану клетки, чем обеспечивается стабильный внутриклеточный рН цитоплазмы. АТФ-синтетаза преобразует энергию протонного градиента в химическую энергию (рис. 6.10а). За объяснение его функционирования внутри клетки Е. Скоу, П. Бойер и Дж. Уолкер (J. C. Skou, P. Boyer и J. Walker) получили Нобелевскую премию в 1997 году. Интересно, что при гидролизе АТФ одна из частей энзима совершает вращательное движение.

АТФ-синтетаза состоит из двух отдельных частей: F_0 , гидрофобной части (включающей a , b_2 и C_{12} -субъединицы), связанной с липидной мембраной и

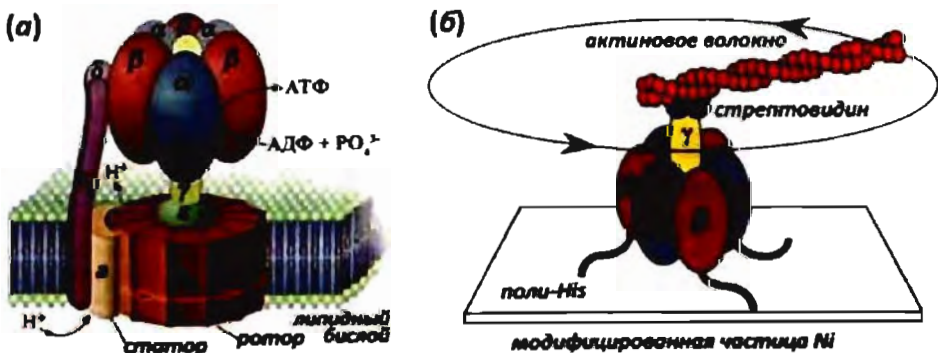


Рис. 6.10. Структура и схема работы АТФ-синтетазы (а) и схематичное представление молекулярной турбины на основе АТФ-синтетазы с присоединенным актиновым волокном (б)

ответственной за транспорт протонов, и F_1 , гидрофильной части (состоящей из α , β , γ , δ и ϵ -субъединиц), ответственной за синтез и гидролиз АТФ. По мере того как протоны протекают через F_0 часть энзима, центральный сектор (γ -субъединица) F_1 -АТФ-азы вращается по часовой стрелке, и идет синтез АТФ. Гидролиз АТФ происходит при вращении γ -субъединицы против часовой стрелки; при этом направление протекания протонов меняется на обратное. По эффективности работы и развиваемой силе АТФ-синтетаза существенно превосходит все известные в природе молекулярные моторы.

К. Киношита (К. Kinoshita) с соавторами удалось наблюдать вращение АТФ синтетазы при навешивании флуоресцирующего элемента на конечный участок вращающегося сегмента (рис. 6.10б). Типичная сила, продуцируемая такой молекулярной турбиной, составляет около 1 пкН, а мощность – порядка 1 аВт ($1 \cdot 10^{-18}$ Вт).

Флагеллярные моторы бактерий

Бактерии вынуждены передвигаться в поисках лучших условий для жизни и размножения. Модель работы флагеллярного мотора бактерий была предложена в 1978 году А.Н. Глаголевым и В.П. Скулачевым. Согласно этой модели, вращение жгутика (неподвижной спирали – флагеллы) объясняется работой “роторного мотора”, расположенного на клеточной мембране (рис. 6.11). Так же как и в АТФ-синтетазе, движущей силой для флагеллярных моторов бактерий является градиент протонов или ионов Na^+ на внешней мембране бактерии. Скорость вращения такого мотора может достигать тысяч оборотов в секунду. В целом механизм вращения флагеллярного мотора очень сложен (его считают одним из самых сложных известных механизмов в клетках) и до сих пор подробно не изучен. Однако известно, что во вращении оказываются задействованы несколько сотен молекул белков, образующих за один оборот до 16 различных последовательностей комплексов и химических связей. Сравнительный анализ различных видов подвижных бактерий показывает, что устройство двигателя у них во многом сходно, у близких видов вплоть до идентичности структурных белков и организации генетического аппарата. Таким образом, можно предположить, что однажды возникшие



Рис. 6.11. Структура флагеллярного мотора *E. Coli*

в природе “удачные” инженерные решения сохраняются и продолжают успешно функционировать внутри живых организмов, несмотря на сложные, зачастую приводящие к вымиранию большинства видов, пути макроэволюции.

6.1.12.2. Миозин, кинезин и диенин

Научное исследование самого известного молекулярного актюатора – миозина, движущей силы мышц, началось еще 400 лет назад, но как и у многих биологических объектов, механизм его работы до конца не выяснен и до сих пор. Хотя миозин является самым изученным среди подобных ему белков-переносчиков (другими известными белками этого класса являются кинезин и диенин), в последнее время было открыто большое количество похожих на него белков с аналогичными свойствами. Например, в клетках дрожжей найдено шесть белков, похожих на кинезин, а в клетках мышечной ткани обнаружено более двух десятков подобных белков.

Итак, миозин, диенин и кинезин – белки, ответственные за “линейное” перемещение и способные преобразовывать энергию, получаемую при гидролизе АТФ (до АДФ и неорганического фосфата), в механическую работу. Помимо сокращения мышечных волокон, белки этого семейства отвечают и за движение спермы, и за перенос питательных веществ в клетках мозга.

Открытие АТФазной активности миозина было сделано в 1939 году В.А. Энгельгардтом и М.Н. Любимовой. Ими было также показано, что добавление АТФ к белковому препарату, состоящему из нитей миозина, влияет на его механические свойства. Миозин состоит из линейного участка, образованного двойной димерной спиралью, и двух глобулярных головок. Последовательное взаимодействие головок белка с поверхностью, по которой он движется (в случае миозина с волокном актина или микротрубочкой в случае кинезина), и АТФ приводит к тому, что молекула как бы шагает по поверхности, поворачиваясь на каждом шаге вокруг одной из головок, вероятно, используя белковый “хвост” в качестве рычага (рис. 6.12, 6.13). В случае кинезина один шаг димерного комплекса приводит к его смещению вдоль микротрубочки на расстояние $\Delta l = 8$ нм. Запуск “шагания” в случае миозина происходит в результате вызванного нервным импульсом изменения концентрации ионов кальция в клетке. Длина шага Δl в точности соответствует размеру двух мономерных глобул α - и

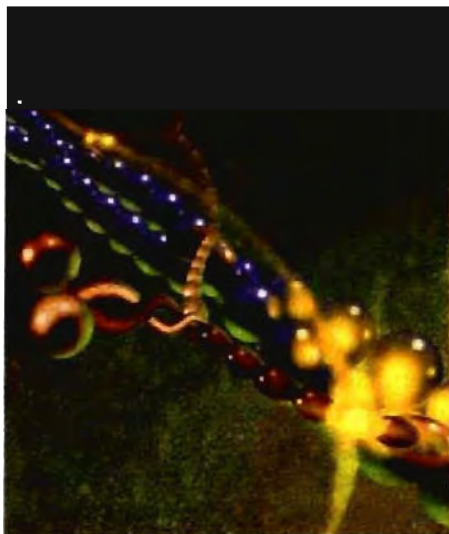


Рис.6.12. Молекула миозина, передвигающаяся по актиновому волокну

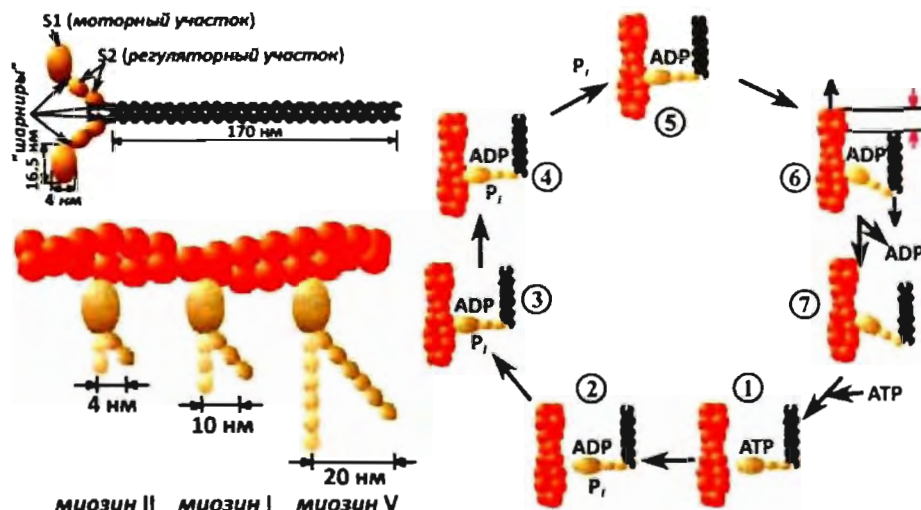


Рис. 6.13. Структура и принципиальная схема движения молекулы миозина по актиновому волокну

β -тубулина, элементарных белковых звеньев, из которых построена микротрубочка. Двигаясь вдоль микротрубочек, молекула может тянуть за собой сравнительно крупные субклеточные частицы. Тянущая сила, которая вызывает движение молекул миозина вдоль нитей актина, возникает за счет структурных изменений, происходящих в каталитическом центре миозина после гидролиза молекулы АТФ. “Шагающее” движение миозина вдоль актиновых волокон, из которых состоят мышцы, удалось наблюдать визуально путем привязывания активного флуоресцирующего центра к концу димерной спирали. “Шаг” движения для миозина составляет 4–5 нм. Было установлено, что в растворе актин и миозин образуют так называемый актомиозиновый комплекс. При отсутствии актина миозин плохо гидролизует АТФ. В присутствии актина АТФазная активность миозина возрастает приблизительно в 200 раз.

В мышечных волокнах молекулы миозина собраны в жгуты, из которых выступает множество миозиновых мостиков в сторону нитей актина. Во время сокращения мышцы лишь 10 – 15% мостиков одновременно находятся в контакте с окружающими их нитями актина и взаимодействуют с АТФ. Таким образом, большую часть времени молекула миозина в жгуте не выполняет работу, перемещаясь, однако, вместе с остальными молекулами миозинового жгута. Длина “шага” такой совокупности миозиновых молекул составляет 35 – 40 нм, что многократно превышает размер шага индивидуальной молекулы.

Естественно, число моторных белков не ограничивается названными примерами. Одних только аналогов миозина в клетках различных организмов насчитывается свыше 80 видов. Хотя такие молекулы вряд ли будет возможно воспроизвести в лаборатории в ближайшие годы, они являются замечательным источником вдохновения для исследователей, создающих искусственные молекулярные моторы.

6.1.12.3. Искусственно создаваемые молекулярные актюаторы

В течение уже многих лет исследователи интересуются возможностью имитации движения человеческих мускулов. Фантазия человека подсказывает, что “приручение” биологических моторов позволит значительно увеличить возможность преобразования энергии, добиться более щадящих и эффективных методов лечения многих болезней. За последнее десятилетие было создано большое количество различных молекулярных систем, потенциально пригодных для использования в наноразмерных устройствах. Прежде чем перейти к описанию конкретных искусственных наномоторов, следует подытожить информацию о работе биомолекулярных моторов и сравнить их с устройствами, созданными человеком. Все известные биомоторы запускаются химическим превращением (обычно топливом является АТФ) и выполняют разнообразные функции внутри и вне клетки, часто перемещаясь на большие расстояния, значительно превышающие их собственный размер. В отличие от них искусственно созданные машины могут двигаться только внутри некоторой молекулы или некоторой небольшой фиксированной системы атомов. В качестве топлива для них могут использоваться электроны, фотоны и различные реагенты. Конкретных областей применения для искусственных молекулярных моторов пока не придумано.

6.1.12.4. Интеграция биологических молекулярных агрегатов в устройства

Самым простым способом использовать достижения природы в области преобразования энергии могло бы быть комбинирование известных биологических моторов с искусственно созданными наноразмерными устройствами. Одним из наиболее привлекательных в этом смысле моторов является АТФ-синтетаза – описано уже 4 попытки использовать ее вращение (к сожалению, все они оказались не очень удачны). Другим примером является создание в Корнелльском университете биомолекулярного мотора с микроскопическим металлическим пропеллером размером всего 750 нм и диаметром 150 нм. Мотор, работающий за счет ферментативного окисления аденозинтрифосфорной кислоты, вращает пропеллер из никеля со скоростью восемь оборотов в минуту. К сожалению, полученное устройство еще не может работать внутри клетки, а управлять таким мотором пока практически невозможно.

6.1.12.5. Ротаксаны и катенаны

Одним из наиболее красивых примеров молекулярных моторов являются моторы, созданные на основе ротаксанов и катенанов.

Ротаксаны – это химические соединения, построенные из циклической и пронизывающей ее линейной молекул так, что объемные группы на концах линейной молекулы препятствуют разобщению системы. Компоненты ротаксанов

(линейная и циклическая молекулы) связаны чисто механически без участия химической связи. Этот способ соединения молекул называется топологической связью. К химическим соединениям с подобной связью относятся также катенаны (лат. *catena* – цепь), в которых циклические макромолекулы соединены подобно звеньям цепи. На линейной части молекулы ротаксана может присутствовать одна или несколько “станций”, фиксирующих путем химических (обычно водородных) связей макроциклическую часть ротаксана в определенном положении. Плотность состояний на каждой из “станций” в молекуле ротаксана зависит напрямую от расстояния между отдельными “станциями” и от химических взаимодействий, осуществляемых с циклической частью молекулы на каждой из них. В случаях, когда заселенность “станций” может быть изменена путем различных внешних воздействий (химических, электрохимических или фотохимических), появляется возможность создать устройство, вдоль которого может происходить управляемое движение в одном или двух направлениях.

Химически-индуцированное движение в ротаксанах

Идея использовать ротаксаны в нанотехнологических устройствах впервые была реализована итальянскими учеными. Более известными, однако, являются работы британского профессора Дэвида Ли (D.A. Leigh). Полученный им ротаксан содержал пептидный макроцикл, в “нулевом” положении привязанный к сукцинимидной группе (первой “станции”) сильными водородными связями. Второй “станцией” являлась фенольная группа – слабый акцептор и слабый донор водородных связей, легко преобразуемая в сильный акцептор водородных связей при превращении в фенолят-анион. Акцепторные свойства фенолят-аниона, таким образом, являются движущей силой перемещения макроцикла. Процесс перемещения макроцикла зависит от природы растворителя и реализуется лишь в полярных растворителях с водородными связями, в то время как природа основной “нитки” и ее длина не оказывают существенного влияния на процесс движения.

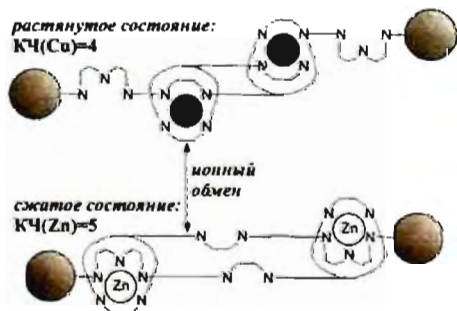


Рис. 6.14. Молекулярный аналог мышцы на основе комплекса ротаксана

Красивой иллюстрацией химически индуцированного движения в ротаксанах является работа группы профессора Ж. Саважа (J.P. Sauvage). По аналогии с механизмом сокращения мышц, созданный им комплекс был назван молекулярной мышцей. Молекулярная мышца состоит из двух участков, каждый из которых содержит кольцевую группу и участок нити (рис. 6.14). В растянутом положении комплекс находится

в Cu (I) форме, координируя ион меди четырьмя атомами азота молекулы фенантролина. Замещение ионов меди (I) на ионы цинка (II) с координационным числом, равным пяти, приводит к сокращению длины комплекса. Таким образом, замена иона в ротаксане приводит к растяжению или сокращению молекулярной мышцы на 18 Å. Отрицательной чертой такого молекулярного устройства является долгое время отклика и необходимость использования дополнительных реагентов.

Фотоиндуцированное движение в ротаксанах

Использование цис-транс-изомеризации в азобензольной группе дало возможность управлять движением в ротаксанах с использованием облучения светом с определенной длиной волны. Было показано, что поглощение световой энергии транс-изомером приводит к переходу в цис-положение (см. рис. 6.9). Последующее нагревание цис-изомера ведет к образованию стабильного транс-изомера, самопроизвольное превращение которого в цис-форму оказывается невозможным в результате стерических затруднений. Последующее развитие этой идеи привело к созданию ротаксанов, дающих преимущественную цис- или транс-изомеризацию азобензольной группы в зависимости от длины волны облучения (365 и 436 нм соответственно). Аналогичным образом были созданы молекулярные моторы на основе ротаксанов, содержащих цис-транс-изомеризующуюся фумаридную группу.

Были получены ротаксаны, в которых перемещение между “станциями” управлялось наносекундным лазерным импульсом. Для реализации молекулярного мотора был использован ротаксан, имеющий сукцинамидную (акцептор водородных связей средней силы) и нафтиламидную (слабый акцептор водородной связи) группы. Расстояние между станциями в использованной молекуле ротаксана составляло около 15 Å. Работа мотора была основана на переходе нафтиламидной группы в нафтиламид-радикал (сильный акцептор водородной связи) под воздействием импульса лазерного излучения. Макроцикл, зафиксированный четырьмя водородными связями с сукцинамидной “станцией”, под воздействием световой энергии переходил на радикальную нафтиламидную “станцию”. Было показано, что переход от сукцинамидной к нафтиламидной “станции” занимает около 1 мкс, что соответствует скорости движения макроцикла по молекулярной цепи более 1 мм/с. Самопроизвольная рекомбинация заряда в течении 100 мкс приводит к возвращению макроцикла в исходную позицию (к сукцинамидной “станции”). Оказывается, что подобной системой возможно управлять и электрохимически. Однако такой процесс оказывается примерно в 50 раз более медленным, чем запускаемый фотохимически.

Контроль направления движения

В отличие от ротаксанов, использование катенанов позволяет создавать устройства, способные к движению по кругу, что в перспективе может позволить создавать молекулярные роторы. Разработанный в группе профессора Дэвида Ли молекулярный мотор состоит из двух (одинаковых) малых колец, способных двигаться по большому 63-членному кольцу (рис. 6.15).

Водородные взаимодействия связывают каждое из малых колец с одной из четырех возможных химических “станций”. Каждое из малых колец блокирует возможность передвижения другого, позволяя таким образом добиться вращения системы в выбранном направлении, используя различие энергии связей между станциями. Источником энергии, необходимой для этого движения, может

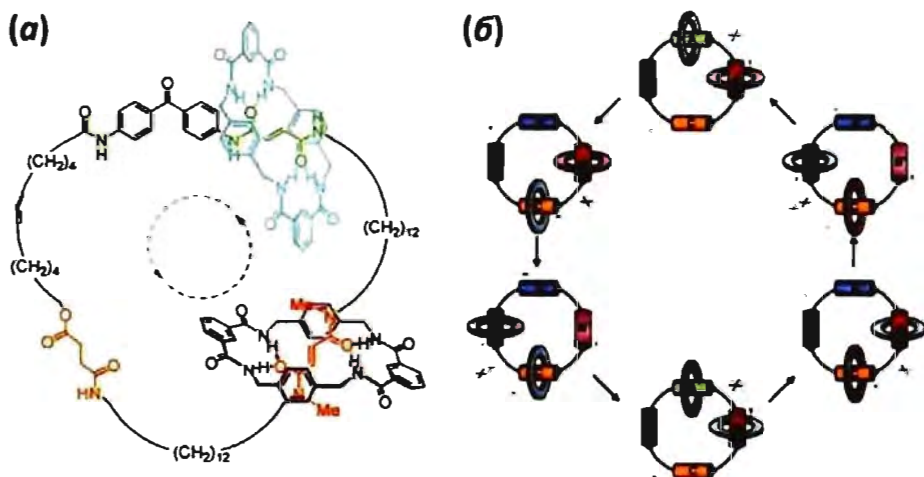


Рис. 6.15. Структура и принцип работы молекулярного ротора на основе катенана с 4 станциями

являться как свет или тепловая энергия, так и энергия химических взаимодействий.

Предшественником этой системы является молекулярный мотор на основе катенана из трех звеньев, в котором направленность перемещения малого кольца задается различием констант и скоростей перемещения малого кольца в различных направлениях. Такая система была реализована формированием катенана с различным числом звеньев между активными центрами станций, а также их химической природой (рис. 6.16).

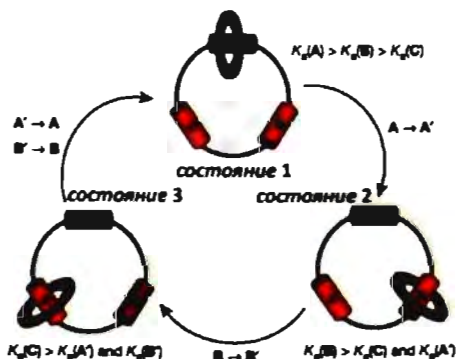


Рис. 6.16. Структура молекулярного ротора с возможностью направленного перемещения кольца по станциям на основе катенана

6.1.12.6. Нанолифт

Интересной молекулярной системой, построенной на принципах топологической связи, является нанолифт. Он состоит из двух молекул: молекулы-платформы и молекулы-шахты, по форме напоминающей табурет (рис. 6.17). Плоская молекула-платформа соединена с тремя богатыми кислородом макроциклами (кольцами). Шахта же имеет плоскую крышу и стоит на трех вертикальных прутиках, каждый из которых пронизывает одно из колец. В исходном положении они расположены в нижней части лифта. На находящихся в верхней части опор лифта азотсодержащих группах в кислой среде образуется положительный заряд, притягивающий кольцевые группы по краям платформы, а с ними и саму платформу, благодаря поляризации атомов кислорода в них. Таким образом, платформа может перемещаться вверх-вниз за счет энергии химических реакций с участием кислот. Лифт удастся привести в действие изменением pH среды. Размеры всей конструкции – 2,5 нм в высоту и 3,5 нм в ширину. При добавлении в окружающую среду основания азотная группа теряет заряд, и кольца начинают притягиваться атомами, расположенными в нижней части ног-опор, что приводит к опусканию платформы в нижнее положение. К сожалению, скорость перемещения участков платформы вдоль ножек шахты не одинакова: фиксация на двух из трех ножек происходит достаточно быстро, в то время как окончательная установка лифта на третьей ножке занимает около недели.

Для практического использования созданной молекулярной системы необходимо научиться управлять наномеханизмом с помощью световой или электрической энергии, а не изменением кислотности среды. Научившись закреплять нанолифты на некоторой поверхности, можно было бы придавать таким поверхностям определенные свойства. Например, они могли бы отбирать из окружающей среды молекулы определенного типа, захватывая их затем в “шахту лифта”, и отдавать их при изменении свойств внешней среды или, наоборот, захватывать в объем, ограниченный данной поверхностью.

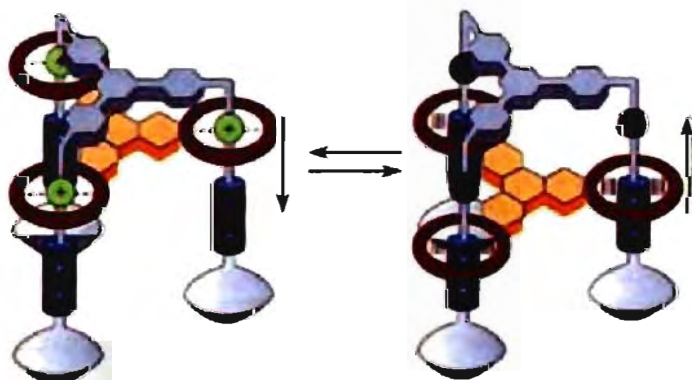


Рис.6.17. Молекулярный лифт, управляемый изменением pH среды

6.1.12.7. Устройства на основе алкенов

По мнению некоторых исследователей, дальнейшее совершенствование молекулярных моторов должно идти по пути создания хиральных переключателей на основе длинноцепочечных алкенов. Преимуществом таких систем является возможность почти полного контроля вращательного движения молекул – поворота на 180° вокруг двойной связи в результате взаимных превращений цис- и трансизомеров или поворота на 360° вокруг центральной двойной связи.

Примером таких моторов является молекула, состоящая из двух шестичленных колец, соединенных двойной связью. Стерические затруднения и конформационные особенности молекулы дают возможность осуществлять однонаправленное вращение вокруг центральной двойной связи. К сожалению, такое вращение является слишком медленным при комнатной температуре. Для решения этой проблемы исследуют аналогичные соединения, в которых шестичленные циклы заменены пятичленными. Ожидается, что при меньшей стерической заполненности молекулы движение будет происходить более быстро, чем в случае шестичленных циклов. Для увеличения избирательности вращения в орто-положение относительно двойной связи осуществляют привязку метильной группы.

Существуют работы по изучению движения таких моторов, привязанных при помощи дополнительных функциональных групп к золотым или стеклянным поверхностям, а также к наночастицам золота.

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть совершенство созданных природой биомоторов по сравнению с искусственно сконструированными человеком. Это в первую очередь высокие КПД, способность к передвижению различных грузов на большие расстояния и возможность самовоспроизведения. Однако необходимо помнить, что применение молекулярных моторов в механических наноразмерных структурах требует высокой управляемости наноустройств, что не всегда возможно реализовать для бионаносистем. Следует отметить, что оба типа наномоторов имеют и общие недостатки: на текущий момент не представляется возможным осуществить непрерывное позиционирование (например, с поворотом на 10° , 15° , 20° , и т.д.), необходимое, в частности, для работы наноманипулятора. Как для искусственных, так и для существующих в природе наномоторов существует ограниченное число устойчивых положений (например, дискретность работы молекулярного мотора на основе АТФ-синтетазы составляет 120°). Кроме того, сила, производимая биомоторами, очень невелика, и реальное использование молекулярных машин даже в наноустройствах возможно только после организации групповой одновременной работы нескольких молекулярных моторов. Поэтому, как отметил создатель первого фотохимически управляемого искусственного молекулярного мотора Фред Броуер, “The main reason for doing this kind of research is that it is a challenge”, или “Основной причиной заниматься такими исследованиями является то, что это вызов”.

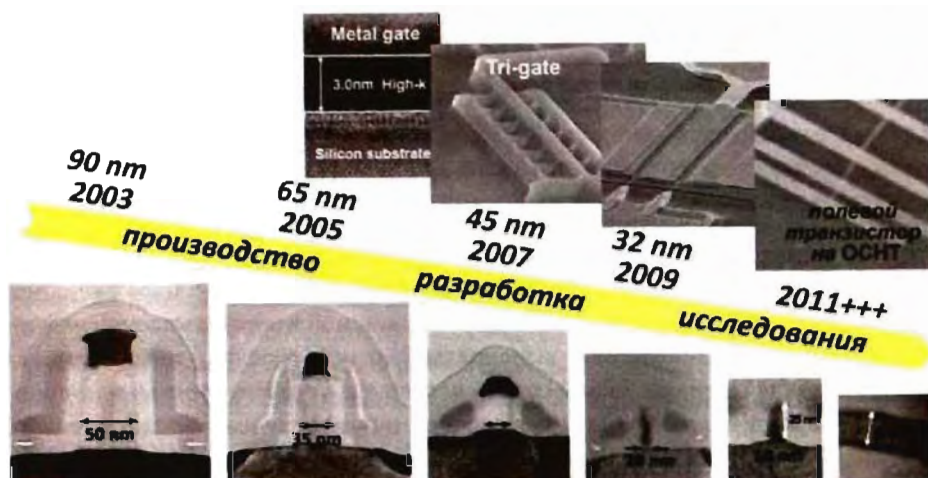


Рис. 6.19. Развитие кремниевой технологии по данным компании Intel, а также альтернативные схемы формирования транзисторов по данным на 2008 г

закономерности. Помимо увеличения плотности транзисторов в процессоре наблюдается экспоненциальный рост частоты процессоров.

До настоящего времени быстродействие вычислительной техники увеличивалось за счет увеличения плотности размещения транзисторов, т.е. уменьшения их размеров (рис. 6.19). В настоящее время наибольшее распространение имеют 65- (2005 г.) и 45-нанометровая (2007 г.) технологии изготовления процессоров, где соответствующий размер характеризует минимальный размер элемента маски, используемой в процессе литографии. Обычно этот размер отвечает расстоянию “сток-исток” в транзисторе. Интересно отметить, что уменьшение размеров элементов маски ниже длины волны видимого и УФ-излучения привело к необходимости использования коротковолновых источников излучения, таких, как рентгеновские источники или синхротронное излучение. Сегодня синхротронное излучение нашло свое применение в технологии создания микропроцессоров. В настоящее время созданы прототипы и разрабатываются технологические процессы создания микросхем на основе 10-нм технологии. К 2009 году предполагается начало производства микросхем по 32 нм технологии, а в 2011 г. – 20 нм. Однако при дальнейшем уменьшении размеров элементов микропроцессора производители столкнутся с новыми проблемами. Достаточно быстрое уменьшение размеров полупроводниковых транзисторов приведет к тому, что через 15 лет (по данным ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors) размер транзистора достигнет того предела, что он не сможет работать. Для оценки перспектив развития полупроводниковой вычислительной техники и современной технологии изготовления рассмотрим базовый элемент современной микроэлектроники – транзистор, получаемый методом литографии.

6.2.1. Современные транзисторы

Основой современной вычислительной техники является транзистор, разработанный в 1947 г Д. Бардином, У. Браттейном и В. Шокли. Среди транзисторов можно выделить два основных типа – биполярный (1947г.) и полевой (70-е гг.) транзистор, которые отличаются друг от друга наличием прямого контакта к затвору, а также количеством и типом носителей заряда. За последние 30 лет развитие вычислительной техники связано с применением полевых транзисторов структуры “металл-оксид-полупроводник” (МОП-транзисторы или MOSFET – в зарубежной терминологии). Структура МОП-транзистора остается фактически неизменной с момента открытия, изменению подлежат лишь материалы элементов транзистора и его размеры. Так, любой МОП-транзистор состоит из проводящих стока и истока (проводник), между которыми находится канал (полупроводник), управляемый затвором, отделенным от канала тонким слоем диэлектрика. На рис. 6.20 представлена схема современного транзистора, используемого в процессорах компании Intel.

В последнее время для автоматизации изготовления микропроцессоров с высокой плотностью транзисторов используется технология литографии. На поверхности кремния формируют сток и исток с зазором между ними, выполняющим роль канала. Поверх канала наносят тонкий слой диэлектрика или формируют оксидный слой путем окисления кремния. На слой диэлектрика напыляют затвор из проводящего материала. Сток и исток соединяют с другими транзисторами напыленными металлическими контактами, после чего вся поверхность покрывается слоем диэлектрика (оксид или нитрид кремния) для защиты от внешней среды. В различных технологиях используются различные материалы для изготовления элементов транзистора, но в целом технология изготовления схожа для всех современных процессоров.

При уменьшении размеров транзисторов повышаются требования к маскам для нанолитографии, к чистоте исходного полупроводникового кристалла (его бездефектности) и условиям, в которых происходит нанесение элементов транзистора на монокристалл полупроводника. Однако, помимо технологических трудностей, связанных с формированием транзисторов на монокристалле и проблемами создания соответствующих масок для литографии, существуют принципиальные ограничения, наиболее значимыми из которых являются квантовое ограничение и проблема локального перегрева ввиду избыточного тепловыделения на транзисторе.

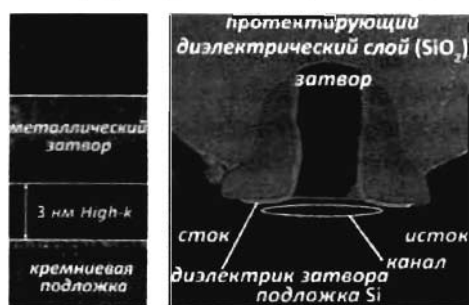


Рис.6.20. Структура транзистора производства компании Intel, сформированного по 65 нм технологии с использованием металлического затвора и подслоя high-k диэлектрика

6.2.1.1. Проявление квантовых эффектов

Постоянное уменьшение размеров транзистора постепенно приводит к необходимости создания частей транзистора, характерные размеры которых (например, длина канала) имеют толщину в несколько атомарных слоев. Так, для 65 нм технологии длина канала составляет 35 нм, что соответствует всего 70 параметрам решетки кремния.

Поскольку при последовательном уменьшении размера элементов все сильнее проявляются квантовые эффекты, возникает проблема переноса заряда путем туннелирования электрона через потенциальный барьер (“закрытый” канал).

Кроме того, при уменьшении размера канала уменьшается количество основных носителей заряда, что также накладывает ограничения на развитие полупроводниковой вычислительной техники.

Если длина канала еще может быть уменьшена, то для диэлектрика затвора возможности уменьшения уже сейчас фактически исчерпаны. Так, в 90 нм технологии толщина диэлектрика составляет всего 1,2 нм, что приводит к утечке за счет туннелирования и, как следствие, увеличению потерь энергии и тепловыделению. Для замены диоксида кремния было предложено использовать диэлектрики с большой диэлектрической проницаемостью, совместимые с кремниевой технологией (по параметру рассогласования с кристаллической решеткой кремния). Такой подход позволил уменьшить ток утечки, хотя и привел к технологической необходимости увеличения толщины диэлектрического слоя до ~3 нм ввиду больших параметров рассогласования структуры с решеткой кремния.

6.2.1.2. Проблема плотности энергии и теплоотвода

Увеличение плотности размещения транзисторов на чипе в соответствии с законом Мура ведет к пропорциональному увеличению тепла, выделяемого за счет сопротивления электрической цепи. Дальнейшее повышение интенсивности тепловыделения может воспрепятствовать нормальной работе процессора, что делает необходимым решение проблемы эффективного теплоотвода рассеянной энергии. На настоящий момент для теплоотвода используется воздушное охлаждение, однако применимость этого метода ограничена, особенно в мобильных (переносных) компьютерах.

6.2.1.3. Дефекты и ошибки

Несмотря на высокие исходные требования к бездефектности исходного кристалла, они постоянно продолжают расти. Кроме того, постоянно увеличиваются требования устойчивости к так называемым мягким ошибкам – появлению носителей заряда в канале за счет ионизирующего излучения.



Рис. 6.21. Принципиальная схема (а) и микрофотографии одноканального (б) и многоканального (в) транзистора с трехсторонним затвором (Tri-gate transistor)

В настоящее время увеличение быстродействия процессора происходит в результате:

- увеличения количества транзисторов за счет уменьшения их размеров;
- подбора новых материалов для исходного монокристалла и диэлектрика затвора;
- изменения геометрии транзистора, например, отделение канала от основного кристалла полупроводника слоем оксида (silicon-on-insulator), позволяет повысить частоту переключения транзистора вплоть до 1 ТГц, а использование новой технологии формирования трехстороннего затвора (Tri-gate transistor) позволяет значительно улучшить эффективность работы транзистора и уменьшить количество ошибок ввиду большей однородности поля, прикладываемого к каналу через затвор (рис. 6.21).

Однако эти способы позволяют лишь отодвинуть предел возможностей полупроводниковой технологии, но не полностью решить проблемы дальнейшего роста быстродействия ЭВМ.

Следует отметить, что, несмотря на малый размер современных транзисторов, для проведения элементарных итераций используются законы “классической физики”, в которой не используются квантовые эффекты. Однако для дальнейшего развития вычислительной техники необходимы принципиально новые решения. Наибольший интерес представляют молекулярная электроника, схемы на основе углеродных нанотрубок и квантовые компьютеры.

6.2.1.4. Транзисторы на основе углеродных нанотрубок

Помимо уникального строения и механических свойств, углеродные нанотрубки обладают специфическими электронными свойствами. Так, в зависимости от хиральности структуры, они могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. Наиболее простым решением является использование нанотрубки, обладающей полупроводниковыми свойствами, в качестве канала в полевом транзисторе. На рис. 6.22 изображена подобная система, состоящая из нанесенных на оксидную пленку проводящих истока, стока и соединяющей их углеродной нанотрубки. В качестве затвора в этой схеме использован золотой

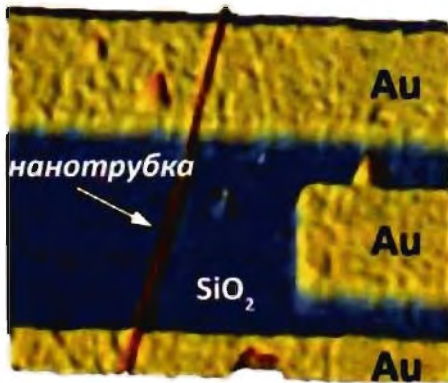


Рис.6.22. Топография полевого транзистора на основе единичной нанотрубки (полученная методом СЗМ)

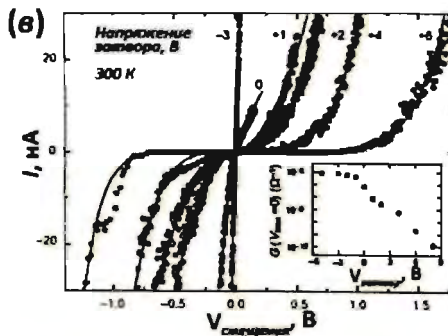
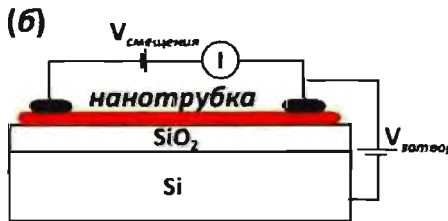
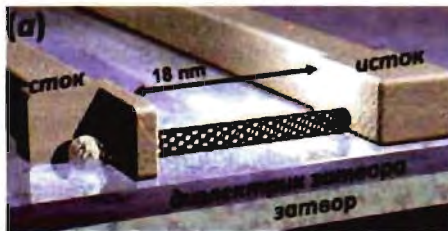


Рис.6.23. Модель (а), электронная схема (б) и вольт-амперные характеристики (в) полевого транзистора на основе единичной нанотрубки

электрод, также нанесенный на диоксид кремния. Другая схема предполагает использовать слой проводящего кремния в качестве затвора (рис. 6.23). При комнатной температуре система ведет себя как обычный полевой транзистор, однако при понижении температуры до 4К она приобретает характеристики одноэлектронного транзистора. Описанный подход позволяет значительно уменьшить толщину канала, но размер транзистора будет изменен лишь незначительно из-за использования нанолитографии при создании проводящих частей. В связи с этим большой интерес представляет подход, основанный на переходе “металл-полупроводник” в пределах одной углеродной нанотрубки, или создание *p-n* перехода в точке контакта двух углеродных нанотрубок с разной хиральностью. Поскольку тип проводимости зависит от структуры нанотрубки, для создания в трубке *p-n* перехода необходимо изменение ее хиральности на определенном участке. Такое изменение возможно благодаря наличию дефектов в виде 5- и 7-членных колец. На рис. 6.24 показаны некоторые из подобных дефектов, обеспечивающих как изменение вектора хиральности, так и позволяющих менять диаметр нанотрубки. При этом две части трубки, обладающие различными атомарной и электронной структурами, образуют переход “металл-металл”, “металл-полупроводник” или “полупроводник-полупроводник”. Именно эти переходы могут быть использованы в будущем для дальнейшего уменьшения компонента транзистора. Так, в частности, углеродная нанотрубка с переходом

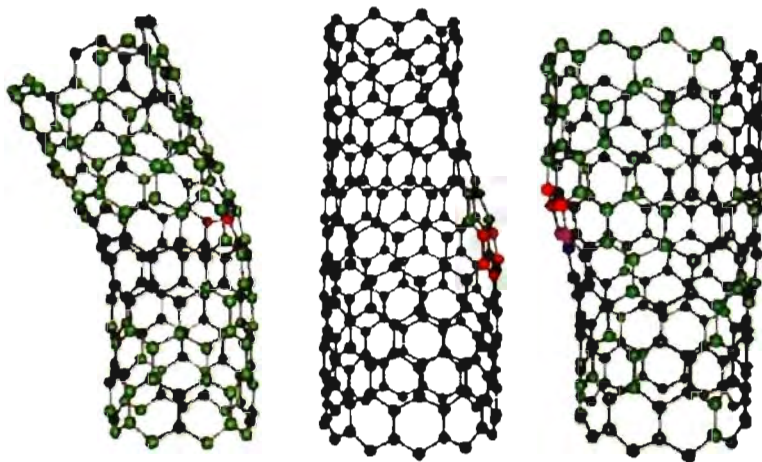


Рис. 6.24. Модели дефектов в виде 5- (красные) и 7-членных (синие) колец в одностенных углеродных нанотрубках, приводящих к смене хиральности и изменению электронных свойств ОСНТ

“металл-полупроводник” обладает свойствами молекулярного диода. Помимо диода возможно создание *p-n* переходов, необходимых для конструирования более сложных систем, таких, как логические элементы. Кроме изменения типа проводимости в пределах одной нанотрубки, возможно создание перехода в области контакта двух углеродных нанотрубок.

В настоящее время на нанотрубках созданы диоды, транзисторы и простейшие логические схемы, что доказывает возможность их применения в электронике. Однако при создании более сложных систем возникают следующие проблемы:

- полученные стандартными методами углеродные нанотрубки представляют смесь как “металлических” нанотрубок, так и “полупроводниковых”, которые практически невозможно разделить;
- последовательные операции с углеродными нанотрубками производятся с помощью атомно-силового микроскопа, технические решения массового производства схем на основе углеродных нанотрубок отсутствуют.

6.2.2. Квантовые компьютеры

Несмотря на проявление квантовых свойств при применении углеродных нанотрубок, предполагается, что общая архитектура процессоров на их основе и используемые алгоритмы решения задач не отличаются от используемых в современной полупроводниковой вычислительной технике. Такой подход также имеет предел развития из-за ограничения минимальных размеров элемента процессора и линейного роста производительности в зависимости от количества транзисторов в процессоре. Совершенно иной подход реализуется в так называемых квантовых компьютерах.

6.2.2.1. Принципы квантового компьютера (КК)

В отличие от современного микропроцессора в квантовом компьютере единичным носителем информации является квантовая ячейка или кубит (от англ. qubit – quantum bit). Разница между битом и кубитом заключается в том, что последний не находится в состоянии 0 или 1 (“нет” или “да”), а представляет когерентную суперпозицию квантовых состояний всей системы (обычно записывается как $a \cdot |0\rangle + b \cdot |1\rangle$). Подобное состояние не имеет аналогов в классической физике и является чистым квантово-механическим эффектом. Основное достоинство квантового компьютера состоит в так называемом квантовом параллелизме, то есть вычисление происходит одновременно по 2^N (N – количество кубитов) состояниям, тогда как в обычном компьютере требуется 2^N последовательных операций. Таким образом, в отличие от современной электроники, производительность квантового компьютера растет не линейно, а экспоненциально с увеличением количества элементов. Считается, что квантовый компьютер, имеющий 1000 кубитов, будет заведомо превосходить по производительности любые современные компьютеры (в настоящее время производительности современного персонального компьютера хватает для моделирования системы, состоящей из примерно 50 кубитов).

6.2.2.2. Алгоритмы квантового компьютера

Несмотря на потенциальные возможности квантового компьютера, они не могут быть реализованы в рамках классических алгоритмов вычислений, то есть количество шагов, требуемых для решения определенной задачи с помощью классического и квантового компьютеров с использованием одного и того же алгоритма, будет одинаковым. Таким образом, для увеличения быстродействия квантового компьютера необходима разработка специальных, так называемых квантовых алгоритмов. Несмотря на то, что на квантовом компьютере можно ускоренно решать далеко не все задачи, его применение позволяет экспоненциально ускорить решение таких задач, как факторизация больших чисел (разложение числа на множители, алгоритм Шора) и поиск в неупорядоченном массиве данных (алгоритм Гровера). Так, например, факторизация N -значного числа по квантовому алгоритму Шора выполняется за времена, пропорциональные N^3 , в то время как для решения с использованием классического алгоритма требуется количество шагов, экспоненциально зависящее от N . Факторизация больших чисел применяется при расшифровке закодированных сообщений.

Таким образом, единственным, но значительным преимуществом КК является существенное ускорение решения задач, в которых количество шагов при использовании классических алгоритмов экспоненциально зависит от количества компонент исследуемой системы. В то же время можно выделить следующие принципиальный недостаток – невозможность оптимизации некоторых алгоритмов при переходе к квантовым вычислениям.

Несмотря на то, что принцип работы квантового компьютера и квантовые алгоритмы уже известны, внедрение их даже в виде опытных моделей сильно затруднено по ряду причин:

- на данный момент не существует технологии, позволяющей создавать устойчивую систему из достаточного для конкуренции с полупроводниковой вычислительной техникой количества кубитов;
- не существует дешевых и надежных способов задания и считывания состояния совокупности кубитов;
- не существует способа копирования кубитов, т.е. так называемой “квантовой памяти”.

Но несмотря на все трудности конструирования квантовых компьютеров, некоторые прообразы подобных систем уже существуют. В качестве перспективных систем для квантовых алгоритмов на настоящий момент рассматриваются следующие:

- цепочка ионов в ловушке;
- сверхпроводниковые структуры (кольца);
- ядерные спины в органических молекулах;
- полупроводники, допированные атомами со спином $\frac{1}{2}$.

6.2.2.3. Материалы для квантового компьютера

Цепочка атомов или ионов

Первый предложенный метод создания системы кубитов основан на образовании в ловушке (ею является переменное электромагнитное поле) цепочки ионов, колеблющихся с одинаковой частотой. Для возбуждения отдельных ионов применяется лазер, который также используют и для считывания состояния системы. Предполагается, что подобная система применима для квантовых вычислений, однако количество полученных кубитов в такой цепочке и малое время жизни подобной системы на настоящий момент не позволяют проводить каких-либо вычислений.

Сверхпроводниковые квантовые компьютеры

Помимо цепочек ионов в ловушке система кубитов может быть реализована в виде колец из сверхпроводника. Если в сверхпроводящем контуре движение электронов по часовой стрелке принять за 0, а против часовой стрелки – за 1, то возможно создание системы, в которой состояние каждого электрона не будет определяемо одним числом (0 или 1), а являться суперпозицией состояний всей системы. Реализация подобного метода затруднена из-за низких температур (ниже температуры перехода системы в сверхпроводящее состояние) и высоких требований к точности измерения (использование SQUID-магнитометров). На настоящий момент создание более чем одного кубита в сверхпроводнике не реализовано.

Ансамблевые ЯМР-квантовые компьютеры

В качестве квантовых ячеек можно использовать атомы со спином, равным $1/2$, связанные в пределах одной молекулы. Идея была предложена в 1997 году и в том же году реализована на двухкубитовой системе атомов водорода в молекуле 2,3-дибромотиофена и трехкубитовой системе в молекуле трихлорэтилена (1 атом водорода и 2 атома изотопно чистого ^{13}C). В 2001 г. была создана система, состоящая из 7 кубитов, на основе молекулы (пентафторбутадие-2-ил) циклопентадиенилдикарбонила железа (5 атомов фтора и 2 атома ^{13}C , рис. 6.25), и впервые реализован алгоритм Шора – число 15 было разложено на простые множители 5 и 3. В отличие от рассмотренных ранее, метод не требует применения низких температур или высокого вакуума. Однако для реализации такого вычисления, помимо высоко-чистого вещества – носителя квантовых ячеек, требуются достаточно дорогие и громоздкие установки для управления системой за счет эффекта ядерного магнитного резонанса. Кроме того, развитие такого подхода ограничено из-за экспоненциального спада сигнала с увеличением количества квантовых ячеек и, как следствие, невозможности создания системы, содержащей более 30 квантовых ячеек.

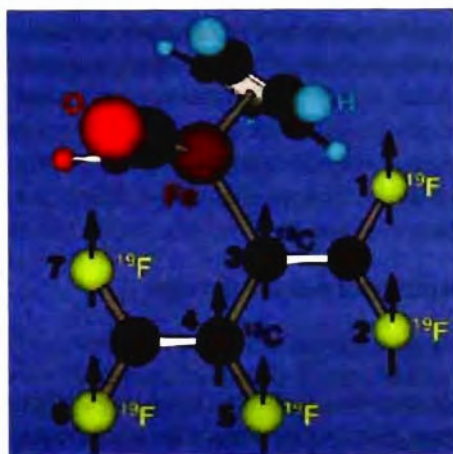


Рис. 6.25. "Семикубитная" молекула, использованная для квантовых вычислений

Допированные полупроводники

Более перспективным является применение т.н. твердотельных ЯМР-квантовых компьютеров. Так, в 1998 г. в качестве кубитов было предложено использовать слой атомов ^{31}P (ядерный спин $1/2$) в приповерхностном слое полупроводника (бездефектный изотопно-чистый кремний). Атомы фосфора находятся на расстоянии ~ 20 нм друг от друга. На поверхность полупроводника нанесен диэлектрик (диоксид кремния) и затворы двух типов, одни находятся точно над примесным атомом, другие над линией, соединяющей два атома фосфора.

Использование атомов фосфора в качестве квантовых ячеек создает ряд преимуществ по сравнению с другими квантовыми системами:

- длительное время декогерентизации (decoherence time), $\sim 10^{18}$ секунд при температуре $< 0,1$ К;
- кубит может управляться переменным магнитным полем (ЯМР);

- наличие дополнительных затворов между атомами фосфора позволяет как изолировать атомы фосфора друг от друга (однокубитовые операции), так и осуществлять двухкубитовые операции;
- технология изготовления бездефектных кристаллов кремния, слоя изолятора на полупроводнике и затворов освоена на промышленном уровне.

Использование этого метода открывает путь к созданию компьютеров с практически неограниченным количеством кубитов на базе освоенной полупроводниковой технологии. Однако предложенный класс систем оказывается нелишеным некоторых недостатков, основными из которых являются низкие температуры использования, необходимость изотопно чистого кремния и фосфора, а также требования к равномерному распределению атомов фосфора в приповерхностном слое и использование переменных магнитных полей высокой мощности для приведения системы в исходное состояние.

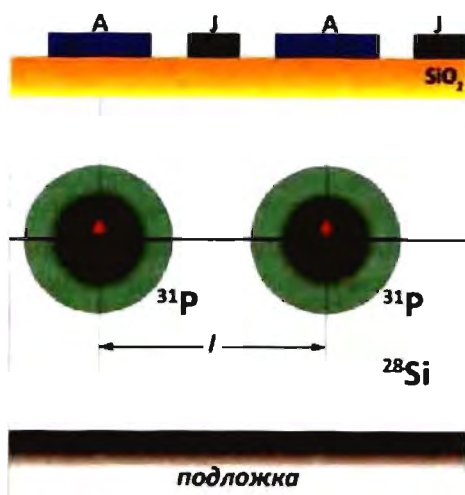


Рис. 6.26. Схема реализации кубитов на основе единичных атомов ^{31}P в кремнии

6.2.2.4. Перспективы развития квантовых компьютеров

Реализация квантовых алгоритмов на практике может значительно изменить представление о вычислительной технике, моделировании таких сложных систем, как атомы и молекулы, кодировке и расшифровке сообщений и других сферах применения. Но в силу того, что не все вычисления подлежат ускорению, а создание системы из 400 млн кубитов (процессор 2003г. содержит 410 млн транзисторов) не представляется возможным, квантовые компьютеры скорее всего будут использоваться совместно с классическими (интегрированы в них). Кроме того, на данный момент введение системы в исходное состояние, считывание конечного состояния системы и обработка полученных результатов производится с помощью полупроводниковой вычислительной техники из-за отработанной системы ввода-вывода.

Таким образом, даже при создании квантовых компьютеров на большом количестве кубитов они не слишком скоро смогут полностью вытеснить полупроводниковую вычислительную технику, тем более что на данный момент наиболее сложным вычислением, проведенным на квантовом компьютере, является разложение двузначных чисел по алгоритму Шора.

6.3. Молекулярная электроника

Альтернативным способом решения проблемы миниатюризации в микроэлектронике является создание устройств, в которых логическим элементом является отдельная молекула (идея молекулярной электроники). В литературе приводятся вольт-амперные характеристики (ВАХ) молекул, которые по виду похожи на ВАХ твердотельного полупроводникового диода, что позволяет надеяться на создание логических элементов на основе таких систем.

Измерение ВАХ отдельной молекулы – очень сложная задача. Наиболее просто измерять электрические свойства самособирающихся монослоев (SAM) на атомно-гладких поверхностях, исходя из которых можно оценить ВАХ отдельной молекулы. Другие методики предполагают постепенный отвод атомно острых зондов, соединенных монослоем молекул, с поатомным разрывом связей и определение контакта единичной молекулы по квантованному изменению протекающего тока. Каждая из существующих методик имеет свои недостатки. Некоторые из них требуют использования очень сложного оборудования для создания контакта; для интерпретации информации, полученной с помощью других методов, требуются ничем не обоснованные предположения, которые разумны, но не доказаны. Однако все системы на основе молекулярных элементов электроники обладают одним общим недостатком: вероятность короткого замыкания макроконтатов и пробоя оказывается крайне высока.

6.3.1. Исследование диэлектрических свойств структур Hg SAM/SAM Hg

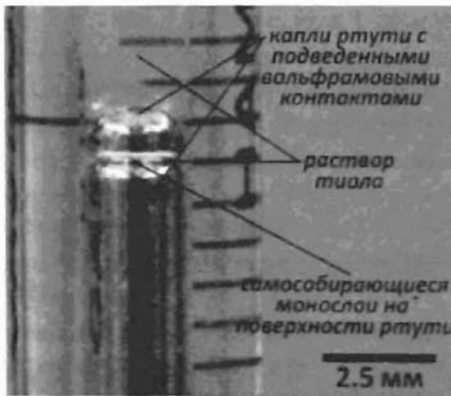


Рис. 6.27. Фотография установки для измерения диэлектрических свойств монослоев на ртути (Hg SAM/SAM Hg)

Методика, предложенная Г.М. Вайтсайдом (G.M. Whitesides) с соавторами, не требует очень сложного оборудования для формирования контактов, что является ее несомненным преимуществом (см. рис. 6.27). Для измерения электрохимических свойств монослоев алкантиолов (число атомов углерода варьировалось от 11 до 34) использовался монослой, формирующийся на ртутной капле. Данные структуры хорошо изучены и показано, что на ртути образуются бездефектные монослои на достаточно большой площади. При изучении влияния растворителя алкантиола на диэлек-

трическую проницаемость монослоев (эксперименты проводились в этаноле, гептане, октане или гексадекане) было обнаружено, что емкость монослоя не зависит от типа растворителя, что свидетельствует об отсутствии растворителя между монослоями, сформированными на разных каплях. Две капли ртути, использованные в эксперименте, не сливаются из-за того, что на обеих поверхностях образуются монослои из сульфоалканов. Было обнаружено также, что проводимость монослоев не зависит от длины углеродной цепи алкантиола и составляет $6 \pm 2 \cdot 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, в то время как емкость монослоев изменялась от 3,8 нФ до 12,5 нФ для $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{33}-\text{SH}$ и $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SH}$ соответственно.

6.3.2. Определение напряжения пробоя самособирающихся монослоев из ароматических и алифатических сульфонов

Определение напряжения пробоя через монослои обычно проводят с использованием аналогичной схемы эксперимента (Hg SAM/SAM Hg, см. рис. 6.27) или же используя альтернативную схему с использованием твердого контакта – Hg SAM/SAM Ag, что является усовершенствованием установки, описанной выше. Преимуществами такого эксперимента является лучшая воспроизводимость результатов и возможность проведения последовательных экспериментов, без разрушения монослоя, меняя наполненный ртутью шприц, используемый в качестве электрода. Монослой сульфонов формировали на серебряном электроде, который напылялся на атомно-гладкую поверхность Si (111).

Измерения проводились непосредственно в растворе ПАВ. Исследование влияния растворителя на напряжение пробоя монослоя показало отсутствие заметного эффекта на напряжение пробоя в случае концентраций ПАВ, достаточных для образования монослоя ($\sim 0,001 \text{ M}$). Так, например, для монослоев гексадекантиола в этаноле и ацетонитриле получены практически одинаковые значения $3,0 \pm 1 \text{ В}$ и $3,2 \pm 0,5 \text{ В}$ соответственно, тогда как для глицерина, в котором гексадекантиол практически не растворим, напряжение пробоя оказалось значительно более высоким ($5,5 \pm 1,3 \text{ В}$).

6.3.3. Использование слабой связи для измерения электрических свойств молекул

Методика создания слабой связи для исследования электрических свойств единичных молекул была предложена М.А. Ридом (M.A. Reed) и соавторами. В качестве подложки был использован монокристалл Si (100), покрытый диоксидом кремния. На такую подложку напыляли подслои титана (10 \AA), а затем слой золота (800 \AA). Форма золотого контакта показана на рис. 6.28а. Затем на поверхность SiO_2 напыляли протектирующий слой алюминия (рис. 6.28б).

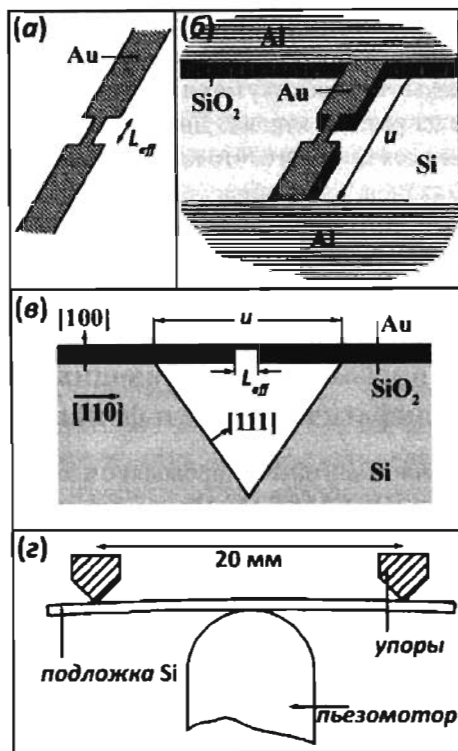


Рис.6.28. Схема получения слабой связи

Следующим шагом было снятие оксида и части кремния с помощью CF_4/O_2 плазмы с последующим травлением Si в пирокатехол-этилендиаминовой смеси. Таким образом получалась структура, показанная на рис. 6.28в. Непосредственное формирование слабой связи осуществляли разрывом тонкого золотого контакта с помощью пьезомотора, как показано на рис. 6.28г. Приложение механического напряжения позволило развести контакты на расстояние ~ 1 нм, причем изгиб подложки с помощью пьезомотора позволил точно контролировать расстояние между контактами. В дальнейшем все электрические измерения проводились в ультравысоком вакууме. С помощью данного инструмента была впервые измерена проводимость единичной молекулы 1,4-дителиолензола, что достигалось последовательным разрывом множественных связей молекул с контактом постепенным изгибом кремниевой подложки.

6.3.4. Использование шаблона из Si_3N_4 для измерения электрических свойств отдельных молекул

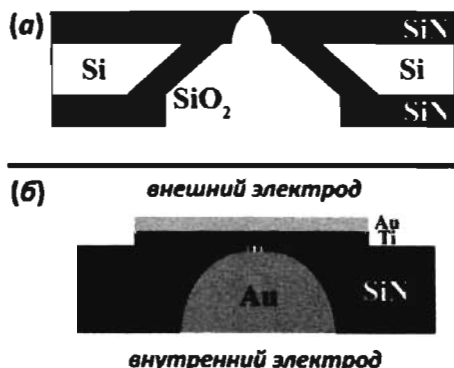


Рис.6.29. Вид устройства, используемого для измерения электрических свойств молекул

Альтернативное устройство для измерения электрических свойств органических молекул, также предложенное М.А. Ридом, предполагает использование шаблона нитрида кремния (рис. 6.29). Для его изготовления на пластинку кремния (100) наносили слой Si_3N_4 , который удаляли на площади 400×400 мкм с помощью фотолитографии и плазменного отжига. Затем подложку травлили в растворе KOH, а на образовавшейся поверхности кремния термически выращивали слой диоксида кремния.

В результате получалась структура, изображенная на рис. 6.29а. В слое Si_3N_4 с помощью электронной литографии и плазменного отжига формировали полусферическое отверстие, а на верхнюю поверхность подложки был напылен золотой электрод, после чего образец немедленно помещался в раствор, содержащий сульфаты (при этом на поверхности золота образовывался монослой сульфатов). В заключение на нижнюю часть подложки напыляли золотой электрод и проводили измерения (рис. 6.29б). С помощью данного устройства были исследованы электрические свойства монослоев молекул 2'-амино-4-этилфенил-4'-этилфенил-5'-нитро-1-бензотиолат и 4-тиоацетилбифенил.

6.3.5. Измерение электронных характеристик молекул

Прогресс в создании методов измерения электрических свойств отдельных молекул обеспечил теоретическую базу для дальнейшего развития молекулярной электроники. В табл. 6.4 приведены результаты измерения электрических свойств некоторых молекул. Из них наибольшее распространение получили молекулярные проводники на основе полифенильных цепей (рис. 6.30).

Проводниковые свойства таких систем объясняются наличием у бензола сопряженных молекулярных орбиталей π -типа, располагающихся перпендикулярно плоскости ароматического кольца. В случае плоской конформации полифенилена π -орбитали каждого атома, частично перекрываясь, образуют сопряженные π -орбитали на протяжении всей цепи (рис. 6.31). Таким образом, незанятые или частично занятые π -орбитали образуют «каналы» вне плоскости молекулы, по которым происходит транспорт электронов при приложении к молекуле внешнего напряжения.

Оказывается возможным также образование цепей C_6H_4 , однако ввиду стерических затруднений происходит поворот ароматических колец и их выход из одной

Таблица 6.4. Электрические свойства молекулярных проводников

Характеристика	Ед. измерения	Молекулярные электронные устройства				Проволока Cu (1 мм/10 см)
		1,4-дигиол-бензол	Цепь полифенилена (3 звена)	РГД полифенилена (5 колец)	Углеродная нанотрубка (~ 1 нм)	
Приложенное напряжение	В	1	1	1,4 (пик)	1	2×10^{-3}
Ток, измеренный в эксперименте	А	2×10^{-8}	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-11}$	1×10^{-7}	~1
Ток на одну молекулу	А	2×10^{-8}	$3,2 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-14}$	1×10^{-7}	—
	\bar{e}/c	$1,2 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{11}$	$8,7 \times 10^4$	$6,2 \times 10^{11}$	—
Площадь поперечного сечения молекулы	нм ²	~0,05	~0,05	~0,05	~3,1	$\sim 3,1 \times 10^{12}$
Плотность тока	$\bar{e}/(c \cdot \text{нм}^2)$	$\sim 2 \times 10^{12}$	$\sim 4 \times 10^{12}$	$\sim 2 \times 10^6$	$\sim 2 \times 10^{11}$	$\sim 2 \times 10^6$

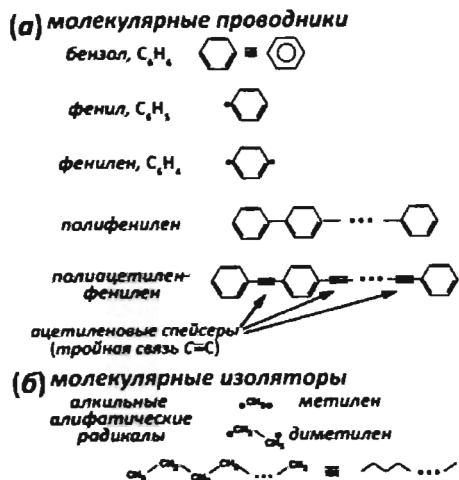


Рис. 6.30. Проводники на основе ароматических молекул и алифатические молекулярные изоляторы

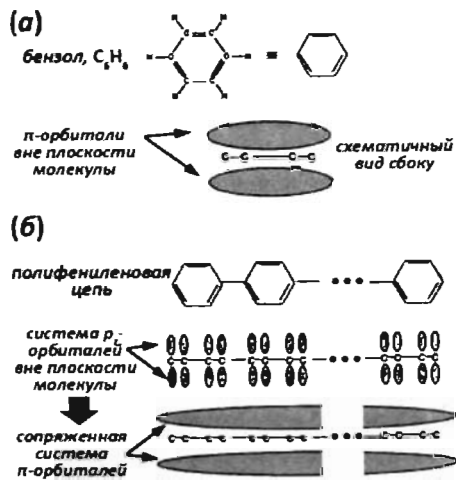


Рис. 6.31. Схематическое изображение структуры и p -орбиталей бензола и молекул полифенилена

плоскости, что негативно сказывается на проводимости молекулы в целом. Для предотвращения вращения ароматических колец в цепь полифенилена внедряют другие молекулярные группы с одинарными, двойными ($-HC=CH-$) и тройными ($-C\equiv C-$) связями. На практике (рис. 6.30) часто используют ацетиленовые сцепки в качестве промежуточных звеньев между кольцами C_6H_4 в так называемых нитях Тура (по имени изобретателя Дж. М. Тура – J.M. Tour). Такие $-C\equiv C-$ группы позволяют снять стерические затруднения между концевыми атомами водорода соседних колец, не нарушая электрическую проводимость всей цепи в целом.

В алифатических органических молекулах существуют только σ -связи, соединяющие атомы, а следовательно, нет протяженных «каналов», по которым бы мог происходить транспорт электронов (рис. 6.30). Таким образом, алифатические органические молекулы выступают как изоляторы, причем их сопротивление полностью определяется количеством атомов углерода в цепи.

Для подведения электрических контактов к молекуле обычно используют функциональные группы на ее концах, которые способны образовывать прочные связи с металлическими (золотыми или ртутными) контактами. Ими чаще всего являются тиольные ($-SH$) группы. Контакты с их участием имеют очень высокую прочность, однако не совсем подходят с точки зрения электроники (существует энергетический барьер на контактах), так как орбитали серы не образуют перекрывающейся системы с обобществленными p -орбиталями органической цепи, что исключает возможность их взаимодействия с проводящими орбиталями золота. Несмотря на это, именно такой тип контактов получил наибольшее распространение в связи с легкостью реализации молекулярных контактов через тиольные группы.

Наибольший интерес в области молекулярной электроники вызывает возможность аккуратного контроля энергетической структуры молекулы подбором тех или иных заместителей. Так, при изучении проводимости В- и N-замещенной молекулы феналенила ($C_{13}H_9$) (рис. 6.32) К. Тагами с соавторами

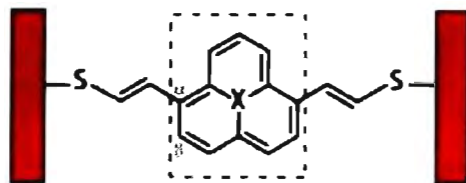


Рис. 6.32. Молекула феналенила ($C_{13}H_9$), присоединенная к золотым контактам

обнаружили, что в зависимости от природы центрального атома и места закрепления контактов к молекуле последняя может проявлять различные электрические свойства (от полупроводниковых до металлических). Присоединение молекулы к золотым контактам осуществляли меркапто-винильными группами через α или β центры (второй и третий ближайшие атомы от центрального атома соответственно). Свойства системы изменяются при замене центрального атома (бора на углерод, а затем на азот) из-за увеличения общего числа электронов в системе. В случае присоединения электродов через β -центры феналенил и азот-замещенная молекула феналенила проявляют полупроводниковые свойства, а бор-замещенная молекула – металлические. Расчет вероятности переноса электронов через молекулу в зависимости от природы центрального атома и места закрепления контактов показал, что электронные свойства молекулярной системы на основе феналенила очень чувствительны к расположению мест закрепления молекулы к электродам. Таким образом, при молекулярном дизайне целой системы необходимо учитывать не только свойства и электронное строение отдельной молекулы, но и принимать во внимание влияние контактов, которое зачастую играет решающую роль.

6.3.6. Элементы молекулярной электроники

Разумным продолжением работ по изучению электрических свойств отдельных молекул может служить попытка создания логических устройств на основе отдельных молекул. Простейшим логическим устройством является диод. Он пропускает электрический ток в одном направлении и не пропускает в обратном. Недавно были экспериментально продемонстрированы два типа молекулярных аналогов электрических диодов: 1) выпрямляющие диоды; 2) резонансные туннельные диоды. На рис. 6.33 даны схематическое изображение, а также ВАХ идеального и неидеального диодов Зенера.

Примечание: следует помнить, что в электронике прямым направлением тока через диод или любое другое электронное устройство принято считать направление тока положительных зарядов, которое противоположно току электронов.

Именно выпрямляющим диодам была посвящена первая научная статья по молекулярной электронике (А. Aviram и М. Ratner, "Molecular Rectifiers", 1974), в которой авторы, опираясь на аналогии с p - n переходом в твердом теле, предложили

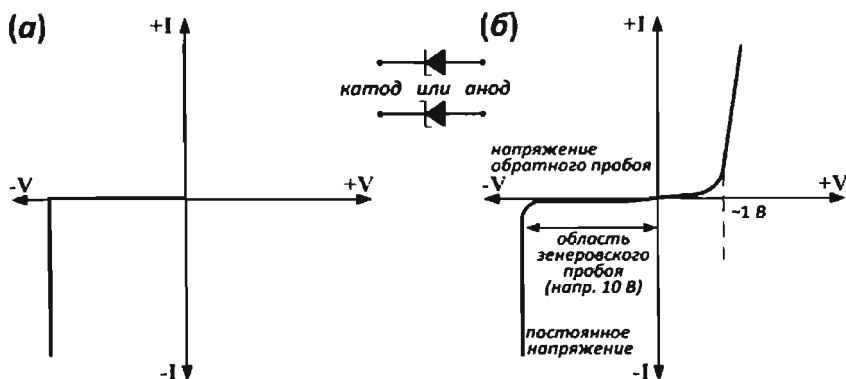


Рис. 6.33. ВАХ идеального (а) и неидеального (б) диода Зенера

возможную структуру молекулярного диода и привели некие экспериментальные подтверждения. В дальнейшем был опубликован ряд экспериментальных работ по изучению органических молекул, проявляющих свойства молекулярного диода. На рис. 6.34 представлена схема эксперимента и ВАХ молекулярного выпрямляющего диода, полученного М. А. Ридом с сотр. Следует отметить, что изученные молекулярные слои проявляют свойства, сходные с твердотельными полупроводниковыми выпрямляющими диодами. Однако рассмотренные варианты неприемлемы для использования в качестве составных компонентов более

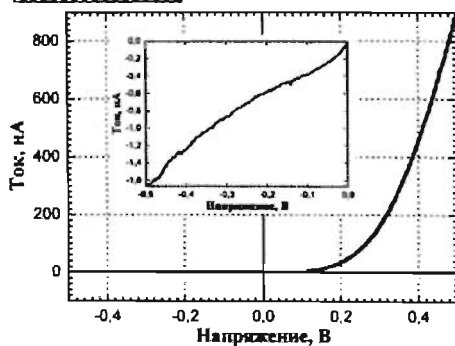
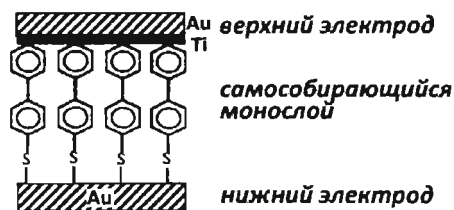


Рис. 6.34. Эксперимент Рида с сотр., демонстрирующий выпрямляющий молекулярный диод на основе проводников Тура между двумя контактами из разных металлов

сложного молекулярного логического устройства, например, они не могут быть включены в проводящую полифениленовую цепь.

Поведение второго типа диодов, а именно, резонансных туннельных диодов (РТД), отличается от выпрямляющих диодов. Через них ток может протекать как в одну, так и в другую сторону. Совсем недавно Дж.М. Тур и М.А. Рид впервые экспериментально показали возможность получения молекулярного аналога РТД, которые раньше производились только на полупроводниках $A^{III}B^V$ (рис. 6.35).

ВАХ резонансных туннельных диодов (рис. 6.36) очень важна для создания логических схем на их основе, в частности, она является ключевым компонентом при создании логического элемента XOR (см. рис. 6.42).

Следует отметить несомненные преимущества полифенильных цепочек по сравнению с биомолекулами или углеродными нанотрубками для создания молекулярных электронных устройств на их основе. Во-первых, их отличает простота синтеза, а во-вторых, столь маленькие молекулы способны проводить достаточно большое количество электричества, сопоставимое по плотности тока с углеродными нанотрубками (см. табл. 6.4).

На рис. 6.37 схематически изображена возможная структура молекулярного выпрямляющего диода, предложенная А. Авирамом и М. Ратнером, а также энергетическая диаграмма такой молекулы.

В основе молекулярного устройства лежит проводящая полифениленовая цепочка с двумя заместителями: электрон-донорным заместителем (группа X) и электрон-акцепторным заместителем (группа Y). Группа R, являющаяся изолятором, служит энергетическим барьером, разделяющим электрон-донорную и электрон-акцепторную половины комплекса. Существует ещё два энергетических барьера между концами молекулы и золотыми контактами.

Наиболее подходящие кандидаты на роль центрального энергетического барьера – алифатические группы, такие, как метиленовые ($R = -CH_2-$) или этиленовые группы ($R = -CH_2CH_2-$). Как уже отмечалось выше, они являются изоляторами, что было подтверждено экспериментально М.А. Ридом и Дж.М. Туром. В качестве донора электронов могут выступать следующие группы: $-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, а в качестве акцептора $-NO_2$, $-CN$, $-CHO$ и $-COR'$, где R' – алифатическая углеводородная цепь.

Для качественного понимания принципа работы устройства необходимо детально рассмотреть энергетическую диаграмму и определить, что происходит с молекулярными орбиталями при приложении внешнего электрического поля. На рис. 6.38 представлено взаимное расположение молекулярных орбиталей

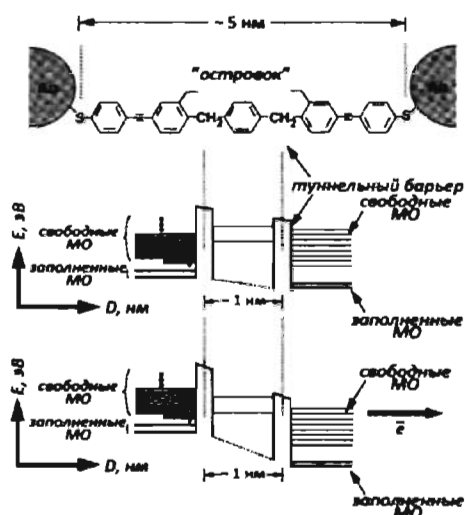


Рис. 6.35. Схематическое изображение резонансного туннельного диода и его энергетическая диаграмма при приложении напряжения

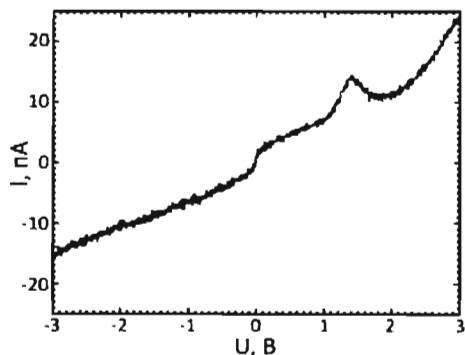


Рис. 6.36. ВАХ туннельного диода на основе 2'-амино-4,4'-дистилфенил-5'-нитро-1-бензилтиола, измеренная М.А. Ридом с сотр.

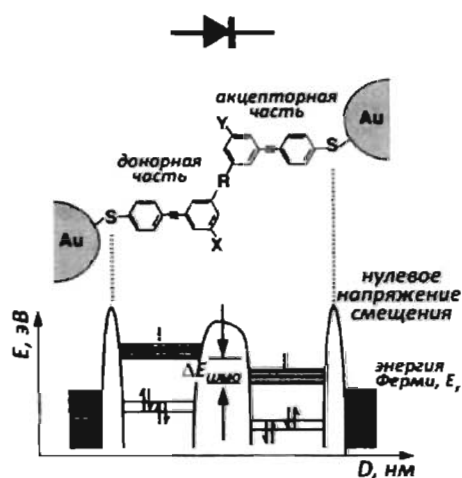


Рис.6.37. Молекулярная структура и схематическое изображение молекулярных орбиталей выпрямляющего диода на основе полифениленовой цепочки, предложенная А. Авиромом и М. Ратнером

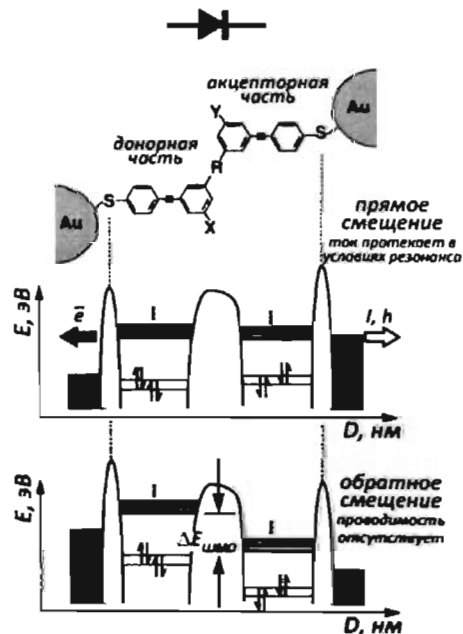


Рис.6.38. Изменение энергетической структуры молекулярного выпрямляющего диода при приложении внешнего электрического поля

в молекуле при отсутствии внешнего электрического поля. За счет наличия донорного заместителя в левой половине молекулы все энергетические уровни (высшие заполненные молекулярные орбитали, низшие свободные молекулярные орбитали и обобщенные низкоэнергетические незанятые π -орбитали) сдвинуты вверх по энергии относительно энергетических уровней на правой половине молекулы, где находится акцепторный заместитель, который приводит к понижению энергии молекулярных орбиталей на правой половине молекулы. В связи с этим между низшими свободными молекулярными орбиталями образуется энергетическая щель:

$$\Delta E_{LUMO} = E_{LUMO}(\text{донор}) - E_{LUMO}(\text{акцептор}).$$

где $E_{LUMO}(\text{донор})$ – энергия нижней свободной орбитали, локализованной на части молекулы с донорным заместителем, а $E_{LUMO}(\text{акцептор})$ – энергия нижней свободной орбитали, локализованной на части молекулы с акцепторным заместителем.

Следует отметить, что при приложении напряжения к концам молекулы в прямом или обратном направлении можно изменять взаимное расположение орбиталей левой и правой частей молекулы (рис. 6.38).

При приложении напряжения в прямом направлении (потенциал левого золотого контакта больше потенциала правого контакта) происходит изменение взаимного положения энергетических уровней всей молекулы. Для протекания тока через молекулу необходимо приложить потенциал таким образом, чтобы: 1) энергия Ферми правого золотого контакта превосходила энергию

низшей свободной орбитали акцепторной «половины» молекулы; 2) низшие свободные орбитали обеих половин сравнивались по энергии.

Только при одновременном выполнении этих двух условий возможно протекание тока путем туннелирования электронов сначала через потенциальный барьер контакта молекулы с золотом, а затем через центральный барьер на LUMO донорной половины молекулы с последующим туннелированием на левый контакт. Данная ситуация изображена на рис. 6.38, где наблюдается поток электронов справа налево, а положительный ток дырок слева направо.

При приложении напряжения в обратном направлении (потенциал левого золотого контакта меньше потенциала правого контакта) для протекания электрического тока через молекулу потребуется гораздо большее напряжение на контактах. Это связано с тем, что за счет донорного заместителя расстояние между уровнем Ферми контакта и LUMO левой половины молекулы гораздо больше, чем расстояние между уровнем E_F и LUMO правой половины молекулы (рис. 6.38). Так как для протекания тока необходимо, чтобы E_F контакта превосходила энергию низшей свободной орбитали, то для протекания тока в обратном направлении необходимо приложение гораздо большего напряжения, чем для выполнения того же условия в первом случае. Таким образом, мы показали, что рассматриваемая молекула проявляет свойства классического выпрямляющего диода.

Очень важен правильный выбор донорных и акцепторных групп, а также молекул, выполняющих роль центрального энергетического барьера. Детальные квантово-механические расчеты показали, что диметокси-дицианозамещенная полифенильная цепочка (рис. 6.39) перспективна для создания выпрямляющих молекулярных диодов и более сложных устройств на их основе. Согласно расчетам $\Delta E_{LUMO} = 1,98$ эВ, причем конфигурация молекулы такова, что ароматические кольца находятся в двух параллельных плоскостях на расстоянии 1,46 Å, а диметильный мостик располагается под углом 90° к ним.

После создания молекулярного диода его можно использовать как составную часть более сложных логических устройств, таких, как логические элементы AND (И), OR (ИЛИ), XOR (исключающее ИЛИ) и NOT (НЕ). На рис. 6.40-6.42 приведены электрические схемы, молекулярные аналоги этих схем, а также обозначения и таблицы истинности для логических операторов AND, OR и XOR.

Рассмотрим более подробно принцип действия таких логических операторов на примере AND (рис. 6.40). На рис. 6.43 приведена часть электрической схемы, используемой в операторе AND. Напряжение

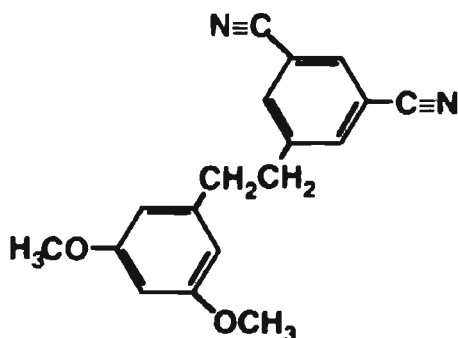


Рис. 6.38. Структура молекулярного выпрямляющего диода на основе диметокси-дициано полифенилена

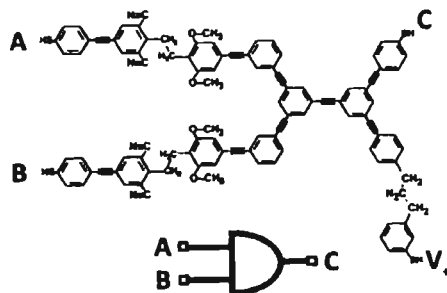
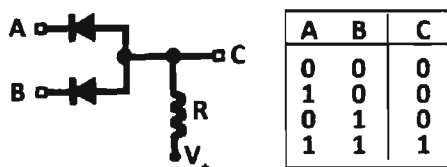


Рис.6.40. Логический элемент AND на основе полифениленовых молекул

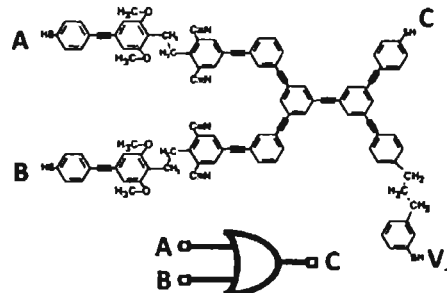
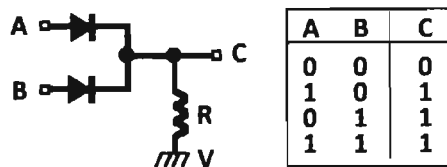


Рис.6.41. Логический элемент OR на основе полифениленовых молекул

на диоде является разностью между потенциалом в точке С и точке А, причем в зависимости от ее знака диод может проводить электрический ток или нет.

В первом случае, рис. 6.43а, потенциал в точке А равен V_0 , а в С ($V_0 - V_R$), где V_R – падение потенциала на резисторе. Таким образом, напряжение на диоде

$$V_D = V_C - V_A = (V_0 - V_R) - V_0 = -V_R. \quad (6.24)$$

Так как $V_R > 0$, то напряжение на диоде меньше нуля, а следовательно, он не проводит электрический ток. В этом случае V_C можно определить по формуле

$$V_C = V_0 - V_R = V_0 - IR = V_0. \quad (6.25)$$

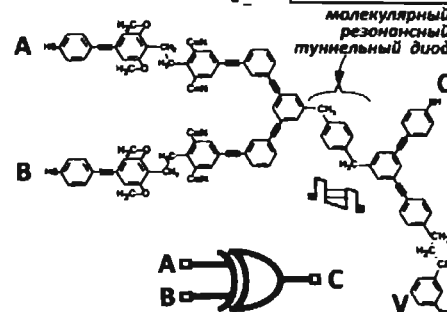
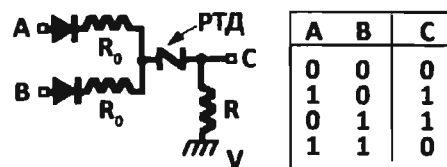


Рис.6.42. Логический элемент XOR на основе полифениленовых молекул

Таким образом, напряжение на выходе С равно V_0 , что соответствует высокому напряжению или «1» в двоичном коде.

Во втором случае, рис. 6.43б, потенциал в точке А задан нулевым. В этом случае напряжение на диоде

$$V_D = V_C - V_A = (V_0 - V_R) - 0 = V_0 - V_R. \quad (6.26)$$

Так как $V_0 \geq V_R$, то напряжение на диоде больше или равно нулю, а следовательно, он проводит электрический ток. В этом случае потенциал в точке С: $V_C = V_A = 0$. Таким образом, напряжение на выходе С равно нулю, что соответствует низкому напряжению или «0» в двоичном коде.

В схеме оператора AND два диода подсоединены параллельно. Напряжения

на входах V_A и V_B могут задаваться независимо друг от друга и равняться V_0 (соответствует «1») или 0 (соответствует «0»). В зависимости от значений потенциалов на входах, возможны 3 ситуации, изображенные на рис. 6.44. Нетрудно заметить, что «1» на выходе С можно получить только в случае приложенного потенциала V_0 на обоих входах. В противном случае напряжение на С равно 0, что соответствует «0» в двоичном коде.

Таким образом, молекула, изображенная на рис. 6.40, выполняет функции логического оператора AND.

Логический оператор OR устроен совершенно аналогично оператору AND.

Для создания оператора отрицания или XOR недостаточно использования только выпрямляющих диодов, а требуется совмещение резонансного туннельного диода с параллельно соединенными двумя выпрямляющими диодами (рис. 6.42).

Комбинируя вышеописанные логические элементы, можно получить «полускладыватель» и даже «складыватель» – устройство, позволяющее складывать 2 двоичных числа (см. рис. 6.45 и 6.46).

Подводя итог вышесказанному, отметим, что рассмотренный выше подход к дизайну электронных устройств на молекулярном уровне открывает широкие перспективы в новой и интенсивно развивающейся области. Следует отметить, что многие важные принципы молекулярной электроники, например, сборка сложных устройств из модулей, заимствованы из сходных областей науки, таких, как компьютерная архитектура и полупроводниковые технологии. Однако, несмотря на огромные возможности и перспективы развития логических устройств на основе полифенильных цепочек, существует и масса трудностей, которые в настоящее время мешают экспериментальному подтверждению столь красивых теоретических выкладок.

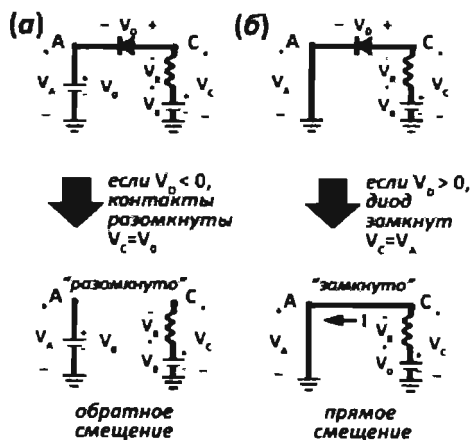


Рис. 6.43. Электрическая схема основного компонента логического элемента AND на основе молекулярного выпрямляющего диода

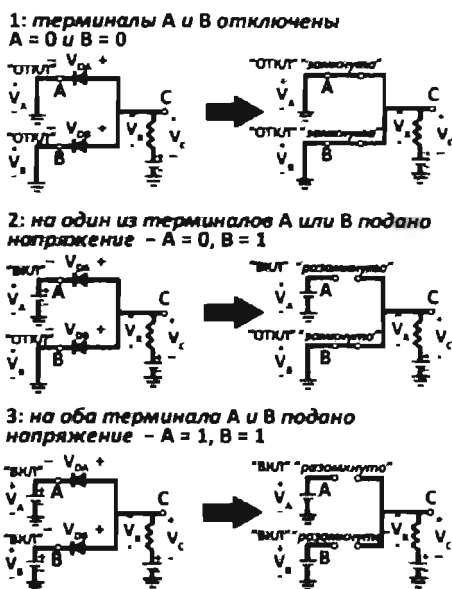


Рис. 6.44. Электрическая схема молекулярного логического элемента AND

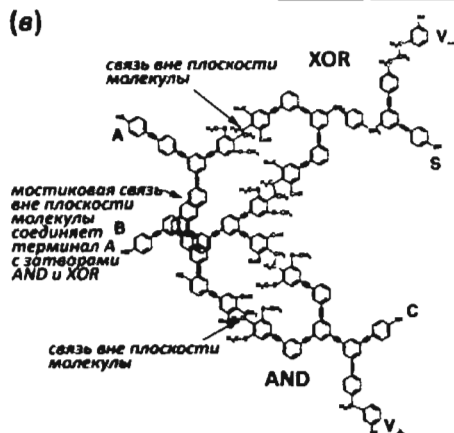
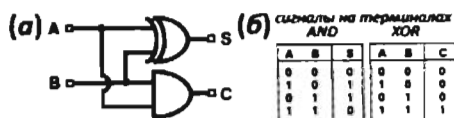


Рис. 6.45. "Полускладыватель" на основе полифениленовых молекул

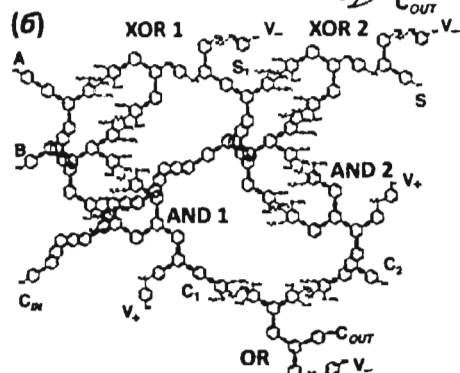
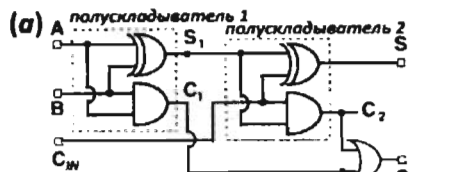


Рис. 6.46. "Складыватель" на основе полифениленовых молекул

Среди основных проблем следует выделить следующие:

- Проблема комбинирования устройств на молекулярном уровне без изменения их индивидуальных электрических свойств ввиду деформаций молекулы или межмолекулярных контактов.
- Проблема синтеза сложных органических молекул.
- Получение надежных токопроводящих контактов.
- Существование нескольких, зачастую конкурирующих механизмов, обеспечивающих проводимость молекулы.
- Нелинейные ВАХ отдельных молекулярных устройств.
- Рассеяние энергии электронов на колебательные и другие моды, приводящие к движению молекул.
- Проблема охлаждения.
- Сложность получения достаточно выраженного сигнала в сложных молекулярных структурах (соотношение сигнал/шум).
- Ограничения скорости действия электронных молекулярных компьютеров, связанные с конечной вероятностью процессов туннелирования электронов.

Проблемы, требующие решения, отнюдь не ограничиваются этим списком.

Молекулярная электроника является очень интересной и перспективной областью, но для проведения исследований электрических свойств отдельных молекул требуется весьма дорогостоящее оборудование, применение ультравысокого вакуума и наличие специальных чистых комнат с искусственной атмосферой, в которых производят все эксперименты, а также сверхчистые реактивы.

6.4. Магнитные носители информации

Интерес к исследованию магнитных наноматериалов в современном материаловедении обусловлен возможностью их использования в качестве носителей информации со сверхвысокой плотностью записи. На сегодняшний день магнитные устройства хранения информации являются наиболее распространенными, и пока никакие другие технологии не могут соперничать с ними по совокупности объема хранимых данных и скорости доступа (рис. 6.47). Основным конкурентом устройств магнитной записи на рынке являются оптические диски. В 1982 году фирмы Sony и Philips завершили работу над форматом CD-аудио (Compact Disk), открыв тем самым эру цифровых носителей на компакт-дисках. Оптический принцип хранения информации, используемый в этих дисках, основывается на чтении и записи информации лазером с длиной волны от 780 нм для CD и 650 нм для DVD до 405 нм для новых “Blue-ray” дисков. В оптической записи данные кодируются в виде последовательности отражающих и не отражающих участков, которые интерпретируются как единица и ноль соответственно (рис. 6.48). Максимальный объем информации для оптических дисков составляет от 720 МБ (CD) до 17 ГБ (DVD) при массе всего лишь 14 – 33 г, и 26 ГБ для Blue-Ray. Однако основным недостатком оптической записи все еще остается низкая скорость чтения/записи информации, составляющая менее 100 МБ/с для Blue-ray дисков (по сравнению с 1,5 ГБ/с в магнитных накопителях). Кроме того, использование подходов оптической записи требует значительного увеличения площади носителя, отводимой на один бит информации, по сравнению с магнитной записью из-за технических ограничений – длины волны лазерного излучения, которая определяет максимальное значение плотности записи. Так, плотность записи в последних моделях “Blue-ray” дисков соответствует 14,73 Гб/дюйм² (по сравнению с 2,77 Гб/дюйм² в DVD, 0,41 Гб/дюйм² в CD и ~ 100 Гб/дюйм² в магнитных носителях). Еще одним важным преимуществом магнитных носителей является отсутствие затрат энергии на хранение информации на жестком диске.

Сравнительно недавно (в 1988 году) компания Intel разработала еще один способ хранения данных на основе микросхем Flash-памяти, запоминающая ячейка которой представляет собой транзистор с двумя изолированными затворами: управляющим и плавающим, способным удерживать электроны, то есть



Рис.6.47. Технологии и принципы хранения информации

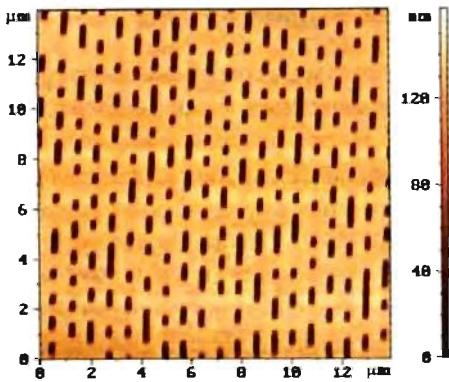


Рис.6.48. ACM изображение DVD диска (интервал между витками – 1.6 мкм, ширина углубления – 0.5 мкм, глубина – 0.125 мкм, минимальная длина – 0.83 мкм)

заряд. При программировании микро-схемы между коллектором и эмиттером создается канал – поток электронов, некоторые из которых – высокоэнергетические – преодолевают слой изолятора и попадают на плавающий затвор, где могут храниться в течение нескольких лет. Низкий заряд на плавающем затворе соответствует логической единице, а высокий – нулю. При чтении эти состояния распознаются путем измерения порогового напряжения транзистора. При стирании информации на управляющий затвор подается высокое отрицательное напряжение, и электроны с плавающего затвора туннелируют на исток.

Флеш-память имеет массу преимуществ, включая высокую скорость доступа и отсутствие задержек на механическое движение диска и считывающего устройства, однако стоимость 1 Гб электронного носителя более чем в 50 раз превосходит аналогичную величину для магнитной записи и составляет более 20 долларов США.

Согласно прогнозам компаний Hitachi и Seagate, технология магнитной записи будет оставаться основным методом хранения информации как минимум еще 10 лет. В свою очередь, сама схема магнитной записи не является статической, а плотность записи возрастает приблизительно вдвое ежегодно (рис. 6.49). Производство жестких дисков со все большей плотностью записи порождает вопрос: “А существует ли предел, при достижении которого плотность записи на магнитных носителях уже нельзя будет увеличивать?”. Многие ученые пытались оценить эту величину, но развитие новых технологий все время отодвигает этот предел. Например, в 1970-х годах максимальная плотность записи оценивалась

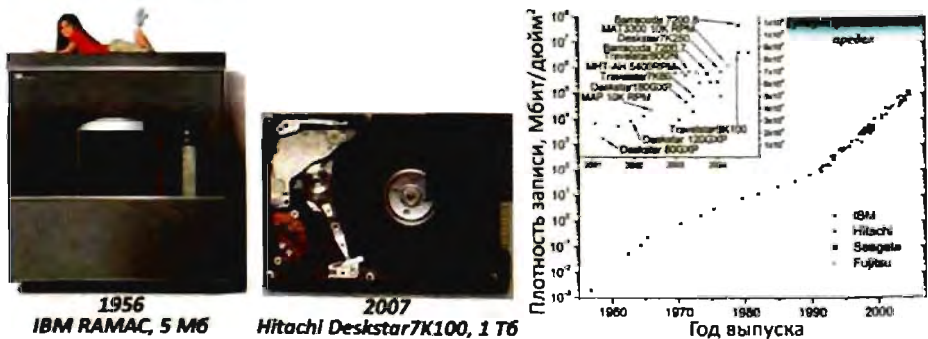


Рис.6.49. Прогресс в создании устройств хранения информации по данным различных производителей

величинами от 2 Мб/дюйм² до 130 Мб/дюйм², однако современные жесткие диски работают с плотностью записи, примерно на три порядка превышающей самые смелые прогнозы, сделанные в те годы.

Дальнейшее увеличение плотности записи ставит нас перед рядом проблем, связанных как с созданием самой магнитной среды, так и с улучшением схемы записи. Так, материалы, используемые в качестве среды записи информации, должны удовлетворять достаточно жестким требованиям. Во-первых, размер частиц магнитной фазы должен быть значительно меньше размера магнитного домена объемного материала (обычно 50 – 100 нм). Иначе говоря, наиболее перспективными магнитными материалами для устройств хранения информации являются наноразмерные структуры. Во-вторых, магнитные наночастицы должны обладать достаточно высоким магнитным моментом, остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой, необходимыми как для устойчивого считывания информации, так и для стабильности записанной информации во времени (в настоящее время действует правило, согласно которому информация, записанная на некоторый носитель, должна оставаться неизменной как минимум в течение 10 лет). В то же время уменьшение размера частиц приводит к значительному уменьшению этих параметров и препятствует уменьшению размера магнитных наночастиц ниже некоторой критической величины (5-15 нм), ограничивая тем самым плотность записи информации. Еще одним важным требованием является жесткое “закрепление” магнитных наночастиц в некоторой матрице или на подложке для предотвращения их перемещения в пространстве или контакта между частицами под действием внешнего поля.

Таким образом, увеличение плотности записи информации требует уменьшения размера области, занимаемой одним битом информации, что, в свою очередь, приводит к необходимости решения следующих задач:

- увеличение коэрцитивной силы и чувствительности считывающей/записывающей головки;
- увеличение коэрцитивной силы носителя информации;
- увеличение соотношения сигнал/шум (использование считывающих головок специального типа позволяет поддерживать отношение сигнал/шум на приемлемом уровне, но тогда встает вопрос о теплоотводе, т.к. при увеличении плотности записи и постоянной скорости считывания увеличивается количество выделяющейся за счет джоулевых потерь энергии);
- увеличение временной и температурной стабильности данных;
- уменьшение времени перезаписи бита.

Плотность записи на современных носителях информации достигает 150 Гб/дюйм², и тенденция роста емкости носителей информации сохраняется уже на протяжении четырех десятилетий. В настоящее время изучается возможность использования сред для записи информации с плотностью, превышающей

1 Тб/дюйм². На сегодняшний день для решения вышеуказанных задач лидерами производства магнитных накопителей – компаниями IBM, Hitachi и Seagate, были предложены и введены в эксплуатацию технологии перпендикулярной записи, антиферромагнитного сопряжения (Antiferromagnetic Coupling) и температурно-контролируемой записи информации (Heat Assisted Magnetic Recording).

Схемы, используемые сегодня для записи информации на магнитные носители, приведены на рис. 6.50. В зависимости от ориентации вектора остаточной намагниченности носителя, различают перпендикулярную магнитную запись (PMR – perpendicular magnetic recording) и продольную магнитную запись (LMR – longitudinal magnetic recording). Перпендикулярная магнитная запись – это запись с преимущественно перпендикулярным направлением остаточной намагниченности носителя, при которой разноименные магнитные полюса намагниченных участков расположены на разных его сторонах. Обычно метод перпендикулярной магнитной записи характеризуется несколько более высокой плотностью записи информации, чем продольная магнитная запись, однако требует более сложных по устройству и более дорогостоящих магнитных головок и носителей.

Реализация схемы перпендикулярной магнитной записи имеет некоторые преимущества при создании устройств хранения информации. Во-первых, магнитная головка, сконструированная для перпендикулярной записи, может создавать поле, примерно в два раза большее, чем головки, сконструированные для обыкновенной (продольной) записи, что позволяет использовать материалы с высокими значениями коэрцитивной силы и константы магнитокристаллической анизотропии. Во-вторых, при использовании перпендикулярной записи возможно использование достаточно толстых пленок, что обеспечивает контрастный переход от одного домена к другому, а конструкция головки обеспечивает достаточно четкие границы между областями, намагниченными в разных направлениях. Кроме того, использование перпендикулярной записи позволяет проводить перезапись информации на достаточно низких частотах.



Рис. 6.50. Схема реализации продольной (а) и перпендикулярной (б) записи

И наконец, для реализации схемы перпендикулярной записи достаточно ориентации осей легкого намагничивания в направлении, перпендикулярном подложке, тогда как при продольной записи необходима одинаковая ориентация осей легкого намагничивания в определенном направлении в плоскости подложки, что в свою очередь накладывает ограничения на эпитаксиальный рост магнитной пленки и создает дополнительные технические проблемы. С другой стороны, применение технологии перпендикулярной записи требует использования в качестве среды хранения информации магнитомягких материалов с высокими значениями коэрцитивной силы (порядка 4000 Э), что, в свою очередь, ведет к необходимости увеличения магнитного поля запи-сывающей головки и сокращению расстояния между головкой и магнитной средой. Отсюда возникает ряд технологических задач по увеличению гладкости поверхности магнитной среды, уменьшению ее хрупкости и т.д. Так, в современном носителе расстояние между поверхностью диска и головкой составляет всего 5 нм!

Максимальное магнитное поле полюсных головок (т.н. pole-head головок) в устройствах перпендикулярной записи с использованием магнитомягкого подслоя приблизительно на 75% превышает поля, создаваемые обычной кольцевой головкой. На рис. 6.51 приведена зависимость магнитного поля, создаваемого магнитными головками разных типов, от расстояния до центра этой магнитной головки (принималось, что глубина проникновения поля в образец в обоих случаях одинакова). Более высокие поля, создаваемые полюсной магнитной головкой, являются одним из важнейших преимуществ перпендикулярной записи.

Помимо величины создаваемого магнитного поля, большое значение имеет и градиент поля, так как он позволяет определить величину сигнала при магнитном переходе. Нормированный градиент поля для полусной головки

$$Q_p = (dH_y/dx)/(H_y/d), \quad (6.27)$$

где d – расстояние до головки, несколько ниже, чем для кольцевой головки:

$$Q_r = (dH_x/dx)/(H_x/d). \quad (6.28)$$

Горизонтальная компонента поля, создаваемого кольцевой головкой, особенно быстро затухает при удалении от центра головки. Допуская, что внутреннее вертикальное поле убывает приблизительно с той же скоростью, можно выразить общее эффективное поле как

$$H_{эфф} = H_x^2 + (H_y/2)^2. \quad (6.29)$$

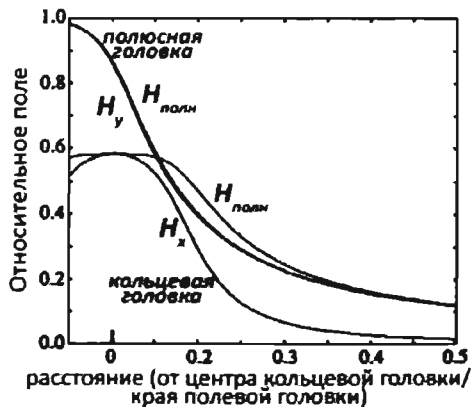


Рис.6.51. Сравнение магнитных полей, создаваемых кольцевой и полюсной головками

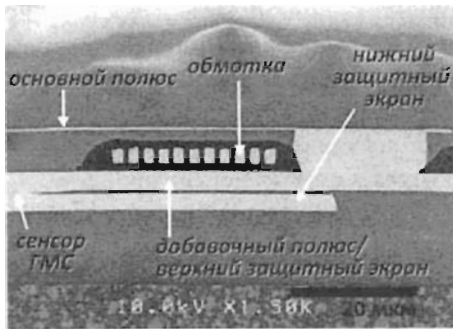


Рис. 6.52. Поперечный разрез головки для перпендикулярной записи

Наконец, принимая значение коэрцитивной силы магнитной среды равным 75% от величины максимального поля (мы заинтересованы в записи с максимальной коэрцитивностью), получаем оценочные значения нормированного градиента поля: $Q_p = 0,39$ в случае перпендикулярной записи с помощью полюсной головки и $Q_p = 0,51$ в случае кольцевой головки для продольной записи. На рис. 6.52 показан поперечный разрез полюсной головки, используемой для перпендикулярной записи.

С помощью такой головки было получено устройство с плотностью записи информации 100 Гб/дюйм^2 . Основной полюс головки состоит из сплава FeNi - пленки с намагниченностью насыщения 16 кГ . Толщина пленки составляет $0,4 \text{ мкм}$, а толщина следа головки – $0,25 \text{ мкм}$. Вспомогательный полюс, который служит верхней защитой сенсора, состоит из пермаллюя. Толщина пленки – $2,5 \text{ мкм}$, ширина следа головки – $0,2 \text{ мкм}$.

Максимальная плотность записи информации, которую можно достичь с использованием перпендикулярной магнитной записи, по разным оценкам может достигать $500 - 3000 \text{ Гб/дюйм}^2$. Но даже для обеспечения плотности записи, равной 150 Гб/дюйм^2 , магнитные носители должны иметь средний размер магнитных частиц около 10 нм и обладать высокой коэрцитивной силой ($3 - 10 \text{ кЭ}$), предотвращающей размагничивание.

Согласно теории Стонера–Вульфа энергия размагничивания (или энергия, требуемая для перемагничивания одного зерна) в присутствии малого размагничивающего поля составляет

$$E_b \cong \mu_0 [M_S H_c / 2 - M_S H_d (\cos \theta + \sin \theta)] V_g, \quad (6.30)$$

где $H_c = 2K_u / M_S$ (K_u – энергия анизотропии), H_d – размагничивающее поле, действующее под углом θ , V_g – эффективный объем зерна. Так как размагничивающее поле может быть записано как произведение размагничивающего фактора на намагниченность, $H_d = N_m M_S$, то зависимость величины энергетического барьера от M_S имеет максимум. В зависимости от выбора величин углов и размагничивающих факторов ($H_c = H_c / 2$, $N_d \cong 1$), величина энергетического барьера достигает максимума, когда значение M_S составляет $0,33 - 0,5$ от H_c . В обычном случае $H_c / M_S \cong 1$. Уменьшение отношения H_c / M_S приводит к уменьшению термической стабильности и, следовательно, к увеличению вероятности потери записанной информации.

Для увеличения термической стабильности данных исследователями компании IBM была предложена технология антиферромагнитного сопряжения

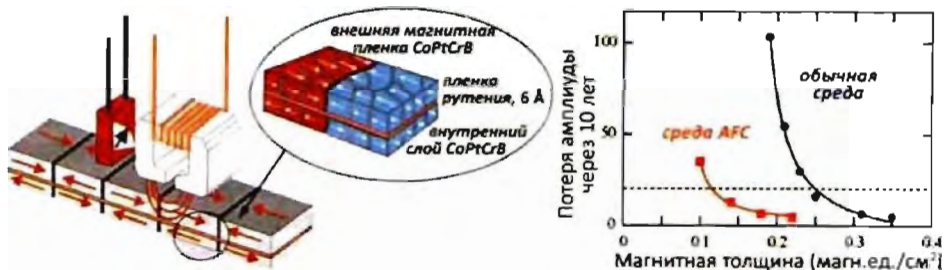


Рис. 6.53. Схема антиферромагнитного сопряжения магнитной среды хранения информации

(Antiferromagnetic Coupling, AFC), которая оказалась достаточно простой в реализации и позволила значительно уменьшить потерю амплитуды сигнала фактически без изменения состава магнитной среды. Основа данного метода заключается в разделении магнитной среды на две составляющие слоем диамагнитного рутения (рис. 6.53). В таком случае нижняя часть магнетика как бы “удерживает” вектор намагниченности верхнего слоя (аналогично ситуации, которая реализуется в антиферромагнетике). При этом напряженность магнитного поля над средой записи уменьшается и, соответственно, уменьшается эффективная магнитная толщина диска. Однако размер домена верхнего слоя не изменяется, а энергия перемагничивания такой системы значительно превышает энергию тепловых колебаний магнитного момента. Внедрение такой технологии позволило не только увеличить температурную стабильность магнитного момента частиц, но и значительно уменьшить размер области, отводимой на хранение одного бита информации, а следовательно, и увеличить плотность записи в 2 – 4 раза. Нужно отметить, что применение антиферромагнитного сопряжения в дисковых накопителях не потребовало перепроектирования линий производства жестких дисков.

Следующий скачок в развитии устройств хранения информации произошел вместе с относительно недавним открытием компанией Seagate температурно-контролируемой записи информации (Heat Assisted Magnetic Recording). Этот

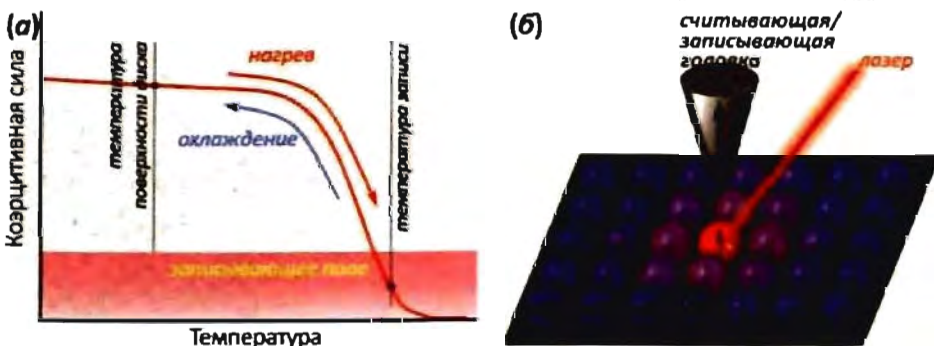


Рис. 6.54 Принцип и схема реализации температурно-контролируемой записи информации на пространственно-упорядоченных массивах наночастиц локальным разогревом среды фокусированным лазерным пучком



Рис. 6.55. Температурные градиенты на пленке магнетика, создаваемые фокусированным лазерным пучком диаметром 25 нм

тип записи совмещает в себе магнитную и оптическую запись и основан на локальном разогреве магнитной среды лазерным пучком (рис. 6.54). Локализация нагрева (минимальный радиус разогрева ~ 10 нм) позволяет использовать эффект зависимости коэрцитивной силы от температуры, то есть коэрцитивная сила разогретого участка значительно уменьшается, в то время как коэрцитивная сила среды на незначительном удалении от нагреваемого участка остается прежней. При этом “размораживаемый” участок может быть локально перемагничен, не затрагивая соседние биты информации (рис. 6.55). Использование данного подхода позволяет не только значительно повысить локальность процесса перемагничивания, но и вообще не требует наличия отдельной записывающей головки, что позволяет значительно увеличить скорость перезаписи информации.

Тем не менее в настоящее время на один бит информации отводятся весьма значительные площади: ширина магнитной “дорожки” составляет величину порядка 0,5 мкм, длина области, отводимой под один бит, равна 40 – 50 нм, а соответствующая плотность записи информации не превышает 200 Гб/дюйм² (рис. 6.56а). В то же время уже сегодня магнитная среда стандартного жесткого диска является наноструктурированной, с размером магнитных частиц порядка 12 нм. В первую очередь невозможность сокращения размера физического домена (то есть геометрической области пространства, содержащей 1 бит информации) до области, занимаемой единичной частицей, связана с контактом соседних наночастиц и обменными взаимодействиями между ними. Естественным путем повышения плотности записи является разделение соседних наночастиц, и. по

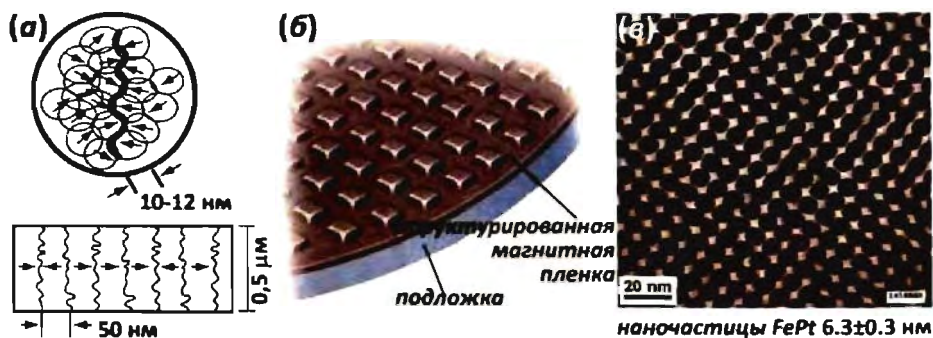


Рис. 6.56. Схемы дорожки современного жесткого диска (а), системы упорядоченных наноструктур с пространственным разделением активных элементов (б) и реализация упорядоченного монослоя наночастиц FePt (в)

мнению современных лидеров производства магнитных устройств хранения информации, наиболее перспективны среды записи на основе упорядоченных наноструктур с пространственным разделением активных элементов (SOMA, self-ordered magnetic array, рис. 6.56б). Стандартным методом получения таких наноструктур являются процессы самоорганизации. Одним из наиболее перспективных примеров может служить массив магнитных наночастиц FePt (рис. 6.56в). Теоретический расчет показывает, что использование таких сред в комбинации с технологией температурно-контролируемой записи информации даст возможность увеличить плотность записи до 10 Тб/дюйм². Таким образом, на данном этапе развития техники можно утверждать, что плотность записи порядка 300 Гб/дюйм² будет вскоре достигнута, а на первый план в развитии информационных технологий выйдут фундаментальные ограничения.

Как известно, уменьшение размеров отдельной магнитной частицы приводит к значительному уменьшению ее магнитной восприимчивости и величины коэрцитивной силы (H_c , соответственно, к возрастанию вклада температурных колебаний магнитного момента), а суперпарамагнитные наночастицы характеризуются нулевым значением H_c , что приводит к невозможности закрепления магнитного момента в некотором направлении и, следовательно, к невозможности использования наночастиц с размером, меньшим ~10 нм, для хранения информации. Данная проблема носит название "суперпарамагнитного предела".

С теоретической точки зрения возможным решением этой проблемы является использование сильно анизотропных наночастиц. Как уже отмечалось выше, изменение анизотропии магнитных наночастиц позволяет значительно увеличить их коэрцитивную силу, а следовательно, при равном объеме наночастиц значительно уменьшить размер физического домена. Так, теоретически оцененная плотность записи при условии совместного использования технологий температурно-контролируемой записи информации и перпендикулярной записи на сильно анизотропные частицы магнитного вещества, расположенные перпендикулярно подложке, составляет 20 Тб/дюйм² и превышает плотность записи на современных носителях в 500 раз.

Разработки систем хранения информации со сверхвысокой плотностью записи не ограничиваются магнитными носителями. Совсем недавно создатель сканирующего туннельного микроскопа и сотрудник исследовательского института IBM, нобелевский лауреат Герд Биннинг предложил вернуться к механическому принципу хранения информации, разработав технологию Millipede (англ. «многоножка») (рис. 6.57). Биннинг показал возможность нанондентации поверхности полимера зондом атомно-силового микроскопа. Наличие или отсутствие такой ямки в определенной точке поверхности можно трактовать как единичное значение бита памяти. Для ускорения работы устройства нанондентация (запись) и сканирование поверхности полимера (считывание) может производиться не одним кантилевером, а целой матрицей зондов для АСМ. В марте 2005 года на

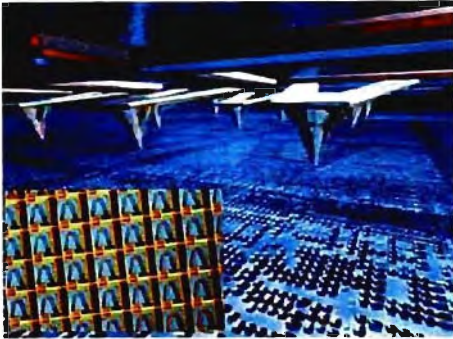


Рис. 6.57. Изображение устройства записи Millipede. Запись и чтение информации производится сканированием поверхности системой зондов

выставке CeBit в Ганновере компания IBM представила работающий чип с плотностью хранения информации 153 Гбайт/дюйм². Следующие поколения устройств Millipede, как обещают исследователи IBM, будут иметь в 100 раз большую емкость. По их прогнозам, это новое устройство хранения данных должно вытеснить с рынка чипы flash-памяти. Единственным недостатком такого устройства является сложность стирания или перезаписи информации, в связи с чем технология Millipede пока находится в стадии разработки.

Перспективы развития систем хранения информации также включают голографическую и молекулярную запись. Теоретическая максимальная плотность возможна при умении различать отдельные атомы на поверхности. Модель записи на молекулярном уровне, разработанная Ч. Баушлихером и Р. Меркле (Ch. Bauschlicher и R. Merkle) из NASA, показывает возможность хранения информации с плотностью до 10 петабит (10¹⁵ бит) на квадратный дюйм (квадратный дюйм поверхности содержит порядка 10¹⁶ атомов). Схема предлагаемого считывающего устройства состоит из проводящего зонда, сканирующего поверхность алмаза (111) с адсорбированным на ней монослоем атомов водорода и фтора (рис. 6.58). Зонд представляет собой проводящую углеродную нанотрубку, к которой крепится молекула пиридина (при этом

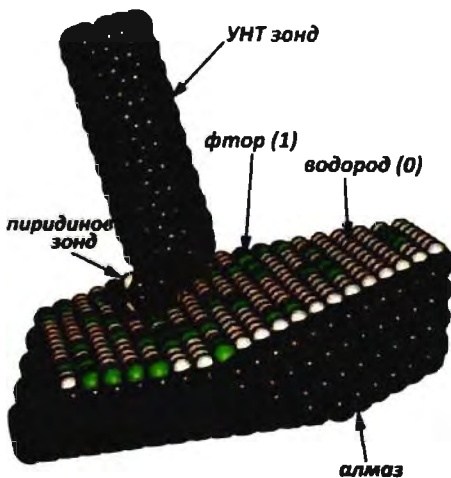


Рис. 6.58. Система хранения информации с атомной плотностью, предложенная сотрудниками NASA

сама нанотрубка закрепляется на зонде сканирующего туннельного микроскопа). При сканировании зонда вдоль алмазной поверхности, покрытой монослоем адсорбата, молекула C_5H_5N , согласно квантовым моделям, способна “отличить” по туннельному току адсорбированный атом фтора от адсорбированного атома водорода. В то же время было показано, что индивидуальные атомы водорода могут быть контролируемо удалены с поверхности, и, соответственно, замещены атомами фтора в контролируемой атмосфере. Таким образом, такая система хранения информации может быть реализована в действительности.

6.5. Материалы для бионанотехнологии

Научные достижения в области нанотехнологий привели к значительному прорыву практически во всех высокотехнологических сферах современной деятельности. Возможность миниатюризации технических устройств благодаря использованию объектов нанометрового масштаба оказалась востребованной не только в таких наукоемких и высокотехнологичных областях, как электроника и энергетика, но и в микробиологии, фармакологии и медицине. Так, наноструктурированные материалы и наносистемы уже сейчас находят активное применение в качестве биорезорбируемых имплантатов, контейнеров или носителей для направленной доставки лекарственных препаратов и биологически активных веществ, оптических красителей для распознавания тканей, лекарственных средств для терапии раковых заболеваний и т.д. Развитие этих направлений привело к формированию новой области знания – бионанотехнологии. По прогнозам специалистов мировой уровень развития бионанотехнологии позволит уже к 2015 году широко практиковать медицинскую нанодиагностику и направленную доставку лекарств в клетки человеческого организма, молекулярную нанохирургию и «наноремонт» биологических клеток, долгие годы остававшиеся за гранью реальности.

Основным стимулом развития бионанотехнологий является проблема сохранения здоровья старшей возрастной группы населения. Поэтому особое место в бионанотехнологиях занимают материалы для медицины – лекарственные препараты, имплантаты и системы диагностики различных заболеваний. Интерес к применению наноструктур в биологии и медицине объясняется несколькими причинами. Во-первых, их малые размеры позволяют беспрепятственно перемещаться внутри живых организмов даже по самым тонким капиллярам и проникать в клетки путем эндоцитоза. Во-вторых, развитая поверхность дает возможность закреплять молекулы различных лекарственных веществ, создавая своеобразные наноконпозиты “наночастица/биологически активная оболочка”. Это необходимо для того, чтобы иммунная система клеток или организма в целом могла распознать чужеродные тела и их уничтожить. Кроме того, такие композиты способны направленно концентрироваться в требуемом месте организма, повышая локальную дозу препарата в тысячи раз, или могут обладать селективностью воздействия на тот или иной тип клеток. Поэтому создание лекарственных средств нового поколения опирается на специфические системы доставки, обеспечивающие направленное поступление лекарственных веществ исключительно в определенные органы.

Современные бионанотехнологии сочетают в себе как биологические, так и нанотехнологические подходы к созданию новых систем, то есть биологию, химию, физику и материаловедение. Фактически бионанотехнологии означают попытку совместить биологические молекулы, системы живой клетки и созданные человеком наноструктуры – т.е. живое с неживым. Уникальность природных

объектов всегда вдохновляла человека, ставя перед ним задачу научиться и повторить совершенство биологических структур и механизмов в искусственно создаваемых системах. Вот и сейчас популярность биологических подходов в нанотехнологиях вызвана стремлением создавать уникальные микромашины, осуществлять сборку сложных наноструктур из составных блоков, доставку и разделение наночастиц и компонентов смесей – все то, что уже миллионы лет реализуется в природных системах.

Наноматериалы необычайно широко распространены в живой природе. Именно наноструктуры составляют основу биологических конструкций и защитных покровов. Вследствие уникальной организации они демонстрируют необычные механические свойства, намного превосходя искусственно созданные конструкционные материалы аналогичного химического состава (паутина, раковины моллюсков, жемчуг, костная ткань, древесина). Стремление научиться синтезировать аналогичные материалы в лабораторных условиях, воссоздав биохимический путь живой системы, привело к появлению нового направления в нанотехнологии – биомиметики.

6.5.1. Конструкционные наноматериалы для медицины

Стремление живой природы к созданию комплексных наносистем можно наглядно продемонстрировать на примере природного нанокомпозита – костной ткани. Кость – это уникальный природный материал, содержащий костный мозг, нервы и кровеносные сосуды. Выделяют до семи уровней структурной организации костной ткани. Основная «строительная» единица кости, называемая остеон, представляет собой цилиндрическое образование (10-500 мкм в диаметре), кольцевые слои которого состоят из плотно уложенных пластин с определенной ориентацией (рис. 6.59). Пластины соседних слоев расположены

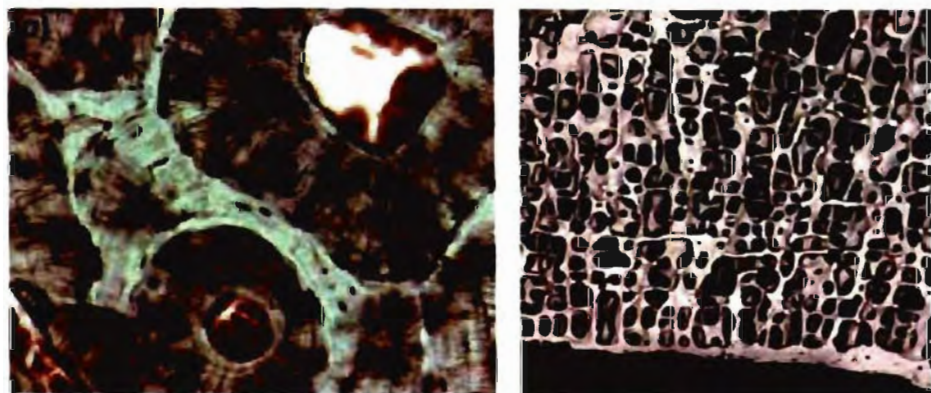


Рис. 6.59. Остеоны в костной ткани человека и структура неорганической составляющей костной ткани

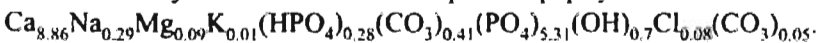
под определенным углом друг к другу и в свою очередь состоят из фибрилл коллагена, упрочненных нанокристаллитами фосфатов кальция (гидроксилапатита, ГАП). Кристаллы ГАП присутствуют в кости в форме пластин (> 95%) или иголок, которые располагаются длинной стороной вдоль коллагеновых волокон. Такая сложная архитектура обеспечивает высокие прочностные характеристики природного композита.

Считается, что процесс создания композита, или минерализация костной ткани (отложение кристаллов фосфатов кальция из пересыщенной внеклеточной жидкости в зазорах между фибриллами коллагена), происходит по следующей схеме:



Другой механизм предполагает выделение костными клетками (остеобластами) матричных пузырьков размером порядка 100 нм, несущих кальций- или фосфорсодержащие компоненты.

В общем виде минеральный состав кости приближенно можно выразить формулой $(\text{Ca,Na})_{10-x-y}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x-y-z}(\text{Cl,F})_z$, причем в молодом организме сумма $x + y \sim 1,7$, а с возрастом величина x уменьшается, а y – возрастает. Состав зубной эмали можно выразить формулой



Коллагены, входящие в состав костной ткани, являются наиболее распространенными белками в организме человека (30% от общего количества). Они придают тканям эластичность и механическую прочность. Молекулы коллагенов состоят из трех спирально скрученных полипептидных нитей. Молекулы коллагена способны собираться в фибриллы диаметром от 100 до 2000 нм.

Таким образом, кость является сложноорганизованным композитом состава «минеральная составляющая-биополимер». Механические характеристики костной ткани изменяются в зависимости от типа кости, характера нагрузок, возраста и пола человека. Механические свойства кости анизотропны (наиболее сильно различаются свойства, измеренные вдоль и перпендикулярно трубчатой кости) (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Механические свойства компактной кости и зубного дентина.

Характеристики	Направление испытаний по отношению к оси кости		Дентин зубов
	"⊥"	" "	
Прочность на растяжение, МПа	124 - 174	49	250 - 350
Прочность на сжатие, МПа	170 - 193	133	11 - 17
Прочность на изгиб, МПа	160	-	21 - 53
Модуль Юнга, ГПа	17 - 27	11,5	11 - 19
Трещиностойкость, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	2 - 12	-	12

Современная медицина практически немыслима без применения искусственных имплантатов – биоматериалов, заменяющих поврежденные ткани и органы. Проблема создания материалов для тканевой инженерии становится особенно актуальной, учитывая стремительное старение населения мира, а большинство проблем со здоровьем проявляются у человека на рубеже 60-летнего возраста. Сегодня объемы требуемых биоматериалов оцениваются на уровне десятков тонн, среди которых наибольшую долю составляют имплантаты для восстановления дефектов костной ткани.

Следует отметить, что требования, предъявляемые к костным имплантатам, весьма сложны и противоречивы: материал должен обладать высокой прочностью, малыми модулями Юнга (на уровне 20 ГПа), оптимальной пористостью (с диаметром пор 150-200 мкм, для обеспечения прорастания костной ткани и быстрой резорбции), он должен быть биохимически и механически совместимым с тканями организма, а в идеале должен стимулировать процессы естественного восстановления кости – остеосинтеза, с быстрой биодеградацией материала и заменой его растущей костной тканью.

Есть все основания полагать, что химическое и морфологическое соответствие биоматериала и костного минерала является одним из основных принципов, лежащих в основе конструирования новых материалов биомедицинского назначения. С этой точки зрения идеальным является материал, химический состав и гранулометрия которого подобны костному биоминералу – нестехиометрическому гидроксилapatиту $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$) с кристаллами в форме пластин размером $40 \times 20 \times 5$ нм и осью с нанокристалла, лежащей в плоскости частицы. К сожалению, точное воспроизведение морфологии костной ткани *in vitro* (и, следовательно, достижение столь же высоких механических свойств) в настоящее время не представляется возможным, а основное внимание исследователей в настоящее время сосредоточено на направленном синтезе искусственных биоматериалов с заданной биоактивностью.

В ортопедии традиционно используется высокотемпературная кальцийфосфатная керамика на основе гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (размер кристаллитов более 5 мкм), химически подобная минеральной составляющей кости, но крайне медленно резорбируемая в организме. Низкотемпературная «керамика» – цементы – обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной керамикой. В цементных системах формируется легкорезорбируемый нанокристаллический апатит (размер частиц 10-50 нм), цементную массу легко адаптировать к костным дефектам сложной формы. Кальцийфосфатные цементы биоактивны и остеоиндуктивны (способствуют активному росту новой костной ткани в приконтактной области). Однако фосфаты кальция в форме цементов являются непрочными материалами, и их

прочность на изгиб (1-5 МПа) заметно уступает прочности на сжатие (1 – 30 МПа). К тому же типичные размеры пор кальцийфосфатных цементов составляют ~ 1 мкм (пористость 30-60%), что не позволяет костной ткани прорасти внутрь материала.

Материалы нового поколения – аналоги костной ткани, представляют собой нанокомпозиты типа “ГАП – полимер”. Состав и механические свойства таких имплантатов в большей степени приближены к костной ткани. Одним из первых был представлен на рынке биоматериалов композит ГАП/полиэтилен. Этот материал по трещиностойкости (сопротивлению распространению трещины) не уступает кости (при содержании ГАП ~ 50%) и имеет близкие к ней значения модуля Юнга 1-8 ГПа. Недостатком такого композита является его малая биodeградируемость, а присутствие полиэтилена ухудшает сращивание с костью. Кроме того, постепенная деградация материала может приводить к образованию токсичных продуктов.

В качестве биосовместимых полимеров наиболее часто используют коллаген (и его частично денатурированную форму – желатин), хитозан, полилактиды и полигликолиды. Период упорядочения коллагеновых фибрилл определяет размер растущих в зазорах кристаллитов. Используя коллаген, можно создавать материалы с контролируемой резорбируемостью. Кроме того, коллаген может выступать в качестве носителя лекарственных средств пролонгированного действия.

Композиты ГАП/коллаген по химическому составу соответствуют реальной кости, хотя и не обладают соответствующей структурной организацией. Подобные материалы очень эффективны при лечении дефектов малого размера. Наиболее часто композиты получают простым смешиванием порошка гидроксилатапата с раствором коллагена. Прочность на сжатие таких композитов составляет 6,5 МПа, модуль Юнга 2 ГПа, что практически удовлетворяет требованиям к керамическим имплантатам. Биомиметический подход к получению композитов ГАП/коллаген основан на осаждении нанокристаллов ГАП из растворов SBF (simulated body fluids) на волокна коллагена, повторяющих состав межтканевой жидкости. Биомиметически полученные композиты ГАП/коллаген демонстрируют более высокие значения механической прочности, что связано с высокой степенью взаимной интеграции компонентов такого материала.

К сожалению, на данный момент точное воссоздание структуры костной ткани искусственным образом невозможно даже с использованием новейших методов биомиметики и бионанотехнологии. Однако научное и технологическое развитие данной отрасли дает основания надеяться на скорое создание биорезорбируемых нанокомпозитов – заменителей костной ткани, полностью удовлетворяющих запросам современной медицины.

6.5.2. Нанофармакология и нанолечарства

Применение наноматериалов в современной медицине не ограничивается созданием биорезорбируемых имплантатов, и на сегодня, наверное, основными ее задачами являются разработка и создание неинвазивных (без хирургического вмешательства) методов комплексной диагностики различных заболеваний и высокоэффективных методов программируемой доставки лекарств непосредственно к диагностированному больному органу. Мишенями для новых нанолечарств могут служить раковые клетки или клетки, зараженные вирусом, атеросклеротические бляшки и поврежденные органы и ткани. Создание таких комплексных систем позволяет значительно увеличить эффективность лечения, снизить дозировки применяемых препаратов, а также использовать препараты с противопоказаниями больному, что, в противном случае, ограничивает применимость лекарственных средств.

Так, в настоящий момент в традиционной медицине для устранения симптомов болезни применяют относительно высокие дозы лекарственных веществ, в результате чего зачастую возникают различные побочные эффекты, которые могут не только замедлить выздоровление, но даже ухудшить состояние больного. Как же можно уменьшить дозировки препаратов и излечить заболевание нанограммовыми количествами лекарства? Дело в том, что “лечить” надо не организм в целом, а только “больные” клетки. Если научиться целенаправленно доставлять к ним лекарственные препараты, например, предварительно заключая их в инертную оболочку и только на месте позволяя ей “открыться”, то даже малые дозы будут способны стимулировать процесс выздоровления. Важность доставки лекарства к очагу поражения легко понять на следующем примере. При лечении и профилактике повторного возникновения раковых опухолей применяют химиотерапию. При этом ввод противораковых препаратов осуществляют внутривенно и, следовательно, в дозах, значительно превышающих необходимые, нанося огромный вред здоровым тканям и клеткам. Доставив же препарат непосредственно к скоплению раковых клеток, можно сохранить здоровье всего организма. Но как “научить” лекарства искать в организме нужные пути, распознавая больные клетки? Оказывается, об этом природа уже отчасти позаботилась и создала некоторые ключевые элементы для умных лекарственных систем.

В природе существует множество примеров того, как действуют крайне малые дозы веществ. Известно, например, что определенные виды мотыльков чувствуют запах феромонов своего вида на расстоянии свыше двух километров, а акулы способны “уловить” один грамм крови, растворенный в 600 кубометрах воды! То есть мотыльки и акулы (как и другие живые существа) развили сверхчувствительность к тому, что обеспечивает их выживание. Аналогичные принципы ученые пытаются использовать и в современной медицине.

Многие, возможно, слышали о гомеопатической медицине. Дозы химических веществ в гомеопатических лекарствах столь малы, что их специально приходится

разоавлять в тысячи и даже десятки тысяч раз связывающими компонентами (крахмалом, например), чтобы пациент смог хотя бы увидеть таблетку. Тем не менее, если человек сверхчувствителен к данному лекарственному препарату, то лечебный эффект будет достигнут. Так вот, по сути, за “сверхчувствительностью” и скрывается реализация адресной доставки вводимого препарата. Ведь, как известно, появление в организме чужеродных молекул – антигенов – вызывает моментальный ответ иммунной системы, который проявляется в выработывании антител – специфичных белков, способных распознать и связать антиген. Поэтому антитела могут выступать в качестве ключевых элементов большинства нанолекарств, своеобразными “ищейками” очагов болезни на клеточном уровне.

Таким образом, перед эффективным нанолекарством стоит несколько последовательных задач: найти в организме клетки-мишени, доставить к ним необходимое лекарство, проникнуть внутрь клетки и выгрузить содержимое, распасться на части и покинуть организм. Исходя из поставленных задач, вырисовывается качественный “портрет” наноагентов: им необходимо иметь рецепторы для направленного движения к цели, обладать способностью проходить через клеточные мембраны, высвобождать содержимое точно в нужное время и в нужном месте и, наконец, быть нетоксичными. То есть наравне с лекарственным блоком, нанолекарство должно также включать в себя блоки распознающего и транспортного агентов (рис. 6.60). Наиболее эффективным способом объединения этих элементов является использование гибридных бионаноструктур. Так, если на поверхности наночастиц путем химического взаимодействия функциональных групп закрепить антитела и полученную систему ввести в кровь, то антитела направлено “доставят” частицу в нужное место организма. В данном случае антитело выступает в качестве транспортного элемента такой системы. А если к наночастице привить активный белок, разрушающий клеточную мембрану или вирус, то можно направленно атаковать пораженные ткани. В то же время если лекарство начнет действовать по пути, могут пострадать здоровые ткани. Поэтому высвобождение лечебной субстанции надо контролировать либо факторами внешней среды (температура, кислотность среды, специфические ферменты), либо продолжительностью воздействия.

Часто бывают случаи, когда одной доставки лекарства недостаточно – необходимо точно определить, где же именно находятся пораженные клетки. Для этого к лекарственным препаратам прививают своеобразные “датчики положения”, т.е. наночастицы, детектируемые по проявлению ими того или иного физического свойства.



Рис. 6.60. Модель частицы нанолекарства

В настоящий момент в качестве таких датчиков используют квантовые точки, обладающие сильной флуоресценцией, или магнитоконтрастирующие агенты (наночастицы Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), чувствительность которых к магнитному полю положена в основу метода магниторезонансной томографии (МРТ).

Оказывается, нанообъекты могут выполнять роли всех перечисленных функциональных элементов нанолекарств. Так, например, фуллерены обладают антисептическими свойствами, наночастицы биосовместимых апатитов используются для восстановления костной ткани, а наночастицы магнитных оксидов и металлов – для лечения раковых опухолей методом гипертермии. Белковые нанокапсулы, мицеллы, дендримеры, полимерные и керамические наночастицы, оксидные и металлические наночастицы, квантовые точки зачастую являются транспортными агентами. При этом молекулы лекарственных препаратов могут быть инкапсулированы внутрь нанополостей таких систем или закреплены на их внешних поверхностях в результате образования ковалентных или вандерваальсовых связей. К примеру, транспорт медикаментов с использованием магнитных наножидкостей, чувствительных к действию магнитного поля, может использоваться в глазной хирургии для физического воздействия на отслоившуюся сетчатку глаза во время операции. Следует отметить, что некоторые наночастицы совмещают в себе как функциональные свойства, обуславливающие их лечебные качества, так и транспортные – к ним относятся в первую очередь магнитные наночастицы.

Однако непосредственное создание гибридных наносистем требует решения ряда вопросов, связанных с химической совместимостью наночастиц и биомолекул.

6.5.3. Синтез, биоконъюгация и биосовместимость наночастиц

Исторически синтез коллоидных растворов монодисперсных наночастиц (которые и являются наиболее перспективными кандидатами на роль транспортных или функциональных элементов нанолекарства) проводят в неполярных растворителях, используя обращенные мицеллы в качестве реакторов для получения нанофазы (см. разд. 4.5). Таким образом, формируемые наночастицы всегда имеют гидрофобную оболочку поверхностно-активного вещества и не растворяются в водной фазе. Аналогичный синтез в гидрофильных или водных средах на настоящее время не дает возможности строго контролировать размер наночастиц из-за гидрофильности используемых прекурсоров и поверхности формируемых наночастиц, а следовательно, их высокой склонности к агрегации в полярных растворителях в отсутствие протектирующей оболочки. В то же время для применения наноструктур в биомедицинских целях необходимо, чтобы они могли образовывать коллоидные растворы в воде, а их поверхность не отторгалась бы клеткой. Таким образом, чтобы сделать возможным применение

наноструктур в медицине, необходима дальнейшая модификация их поверхности. Все методы, применяемые для этой цели, можно разделить на две большие группы (рис. 6.61), обеспечивающие:

- замену молекул ПАВ, сорбированных на поверхности частиц и имеющих гидрофобную и гидрофильную части, на бифункциональные молекулы;
- окружение наночастиц дополнительным слоем ПАВ, связанным ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между гидрофобными частями молекул. Таким образом, поверхность получаемых наночастиц становится гидрофильной и может содержать различные функциональные группы на поверхности ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2$).

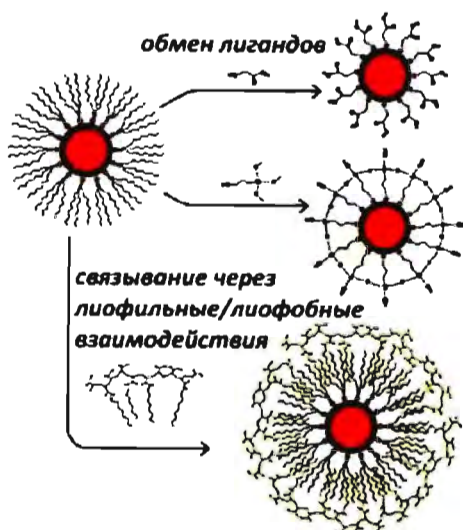


Рис. 6.61. Методы модификации поверхности наночастиц

Второй метод предпочтителен, так как получаемые частицы более стабильны и обычно проявляют более однородные функциональные (флуоресцентные или магнитные) свойства, чем те, у которых «родная» оболочка была заменена. Дальнейшую функционализацию наночастиц можно провести, присоединяя к поверхностным функциональным группам биомолекулы – полисахариды, ферменты или белки.

Сегодня уже известны работы по модификации поверхности наночастиц различными «транспортными» или «распознающими» элементами (антигенами и антителами) и созданию эффективных нанолекарств на их основе. На основе наночастиц разрабатываются разнообразные бактерицидные и противовирусные препараты, способные залечивать раны «умные» гибридные наноструктуры, препараты пролонгированного действия.

6.5.4. Магнитные наноматериалы в медицине

В последнее время ученые-медики стали все чаще обращаться к использованию магнитных частиц для выполнения различных задач, возникающих в процессе диагностики заболеваний и их лечения. Перспективность такой практики объясняется тем, что магнитными частицами можно управлять с помощью внешнего магнитного поля: при таком вмешательстве не требуется инвазивное проникновение в больной орган. Используемые в качестве меток других молекул, магнитные наночастицы могут быть детектированы с помощью высокочувствительных магниторезистивных сенсоров, работающих на эффекте гигантского магнетосопротивления.

С другой стороны, “прикрепляя” к магнитным носителям биологически активные молекулы, делают возможным управлять и концентрировать их в определенном отделе организма с помощью внешнего магнитного поля. Этот подход может быть использован как для транспортировки лекарства до определенного органа человека, так и для удержания его в этом органе. Огромное значение приобрели поиск и разработка способов получения биологически инертных или биосовместимых магнитных наноматериалов, обладающих анизотропией магнитных свойств, для направленного контроля их положения в организме.

Решение этой задачи подсказывает сама природа, не переставая удивлять ученых и в 21 веке. Лишь недавно была обнаружена возможность индуцирования хирального и фрустрированного (от англ. frustrate – нарушать) магнетизма на наноуровне. Но, как оказалось, природа уже давно создала прообраз хиральных магнитных наноструктур, способных “чувствовать” магнитное поле Земли и служащих своеобразным компасом для магнетотактических бактерий. Эти бактерии синтезируют внутриклеточные ферритмагнитные нанокристаллы – магнетосомы (рис. 6.62). Магнетосомы представлены либо магнетитом Fe_3O_4 , либо грейгитом Fe_3S_4 (содержит примеси меди до 10 ат.%). По-видимому, образование грейгита в бактериях – процесс многостадийный, имеющий много общего с образованием сульфидных осадочных пород: предшественником конечного материала является кубическая модификация FeS. Бактериям удается жестко контролировать размеры (50-70 нм), морфологию и кристаллографическую ориентацию частиц. Индивидуальные магнетосомы с магнитным моментом $\sim 6 \times 10^{-17}$ Ам² собраны в цепочки таким образом, что оси легкого намагничивания кристаллов ориентированы вдоль цепи, тем самым достигается наибольший магнитный дипольный момент ($\sim 1.0 \times 10^{-15}$ Ам²). Магнетосомы позволяют организмам ориентироваться вдоль геомагнитных линий. Интересно, что бактерии северного и южного полушарий легко разделяются во внешнем магнитном поле, “притягиваясь” к различным полюсам магнита (рис. 6.62).

Такие бактерии и являются прообразом системы, способной к направленному транспорту лекарственных препаратов в пораженный орган, а природа сама подсказывает, какое именно магнитное вещество следует использовать в каче-



Рис. 6.62. Отдельная магнетотактическая бактерия (а) и их популяция в водной среде в отсутствии (б) и в присутствии (в) внешнего магнитного поля

стве магнитного транспортного агента. Согласно клиническим исследованиям, магнетит Fe_3O_4 в наноструктурированном состоянии оказывается полностью безопасным для организма как животных (мышей или свиней), так и человека. Достаточно высокий магнитный момент и высокая магнитокристаллическая анизотропия магнетита позволяет использовать его как для визуализации с помощью резонансных методов, так и для непосредственной транспортировки частиц по кровеносным сосудам. Следовательно, единственной нерешенной проблемой оказывается стабилизация искусственно синтезированных наночастиц с помощью поверхностно-активных веществ для предотвращения их агрегации, которая может привести к образованию тромбов в кровеносном русле.

Протектирующая оболочка может быть сформирована непосредственным покрытием наночастиц магнетита каким-либо гидрофильным инертным веществом: диоксидом кремния, декстринами, сахарами или белками. При этом необходимо, чтобы внешняя оболочка содержала некоторые функциональные группы, которые могут быть использованы для привития антител, обеспечивающих селективность процесса распознавания больных и здоровых клеток.

В частности, для получения магнитоуправляемых лекарственных систем, стабильных в кровеносном русле, был предложен метод тепловой денатурации. К. Виддер и А. Сеньей проводили совместную денатурацию белка (альбумина человека) и гидрохлорида доксорубина (адриамицина – вещества, способствующего уничтожению злокачественных новообразований) в присутствии наночастиц магнетита в нагретом до $110 - 150^\circ C$ растительном масле. Для последующей стабилизации формируемых на этой стадии коллоидных микросфер в раствор добавляли формальдегид или 2,3-бутандион. Большинство полученных микросфер (средний размер $1 - 2$ мкм) содержало частицы магнетита (21 % масс.), альбумин (73 % масс.) и адриамицин (5 % масс.). Полученные микросферы внутриартериально вводили экспериментальным животным (мышам) с искусственно привитой опухолью, после чего локализовывали в опухоли магнитным полем. Результатом явилось уменьшение размеров опухоли, причем из двенадцати животных выживало девять. Были отработаны способы получения таких микросфер, изучена динамика их распределения в органах и тканях экспериментальных животных и выведения из организма.

Предпринимались попытки использовать в качестве носителей лекарственных препаратов красные клетки крови, которые обладают свойством легко и быстро проходить через любые области кровеносной системы. И. Моримото, К. Сутибаячи и Д. Вишневецкий исследовали поведение в магнитном поле эритроцитов, содержащих коллоидные частицы магнетита. Было экспериментально обнаружено, что злокачественные клетки способны сорбировать на своей поверхности частицы Fe_3O_4 и приобретать таким образом магнитную метку.

6.5.5. Магнито-жидкостная гипертермия

Высокий уровень онкологических заболеваний остается одной из самых серьезных проблем нашего времени. К сожалению, до сих пор не найдено лекарства, способного эффективно “лечить” раковые клетки. Поэтому все способы борьбы связаны с обнаружением и хирургическим удалением опухоли и метастаз в сочетании с химиотерапией или воздействием убивающих клетки излучений. Все эти меры чрезвычайно вредны даже для здорового организма и применяются только потому, что обычно раковые клетки гибнут при таких воздействиях быстрее, чем здоровые.

Альтернативой хирургическому вмешательству в будущем может стать метод внутритканевой гипертермии, клинические испытания которого сравнительно недавно были проведены в Германии. Этот метод основан на пониженной температурной устойчивости раковых клеток по сравнению с непораженной тканью: наночастицы “находят” в человеческом организме раковые клетки, концентрируются в них и убивают их за счет разогрева безопасными “дозами” переменного магнитного или (гораздо реже) микроволнового поля выше температуры 42 °С, при которой начинает происходить денатурация белков. В настоящее время исследуется возможность использования в качестве таких систем биосовместимых магнитных наночастиц оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe_3O_4 в оболочке золота) или металлов (Fe/Pt , Fe/Co , Au). Основные вопросы, на которые надо ответить исследователям – как добиться высокой степени концентрации наночастиц в опухоли (например, с помощью антител) и как снизить побочное воздействие перегрева на здоровые ткани и органы.

Метод магнито-жидкостной гипертермии состоит в том, что в опухолевую ткань вводится магнитная жидкость, содержащая нанодисперсные частицы ферро- или ферритмагнетика (рис. 6.63). Затем опухоль подвергается воздействию переменного внешнего магнитного поля, в результате чего наночастицы



Рис. 6.63. Микрофотография магнитных наночастиц магнетита, полученных осаждением золя из водной фазы (а), магнито-резонансная томография наночастиц в мозговой ткани мыши (б)

нагреваются, разогревая окружающую среду. Нагрев убивает раковые клетки и одновременно усиливает эффективность последующей лучевой терапии. Основным назначением этого метода, прежде всего, является терапия наиболее злокачественных форм опухоли головного мозга, хотя такое лечение эффективно лишь на ранних стадиях заболевания.

Нагрев частиц происходит за счет магнетокалорического эффекта – изменения температуры магнетика при адиабатическом изменении напряженности магнитного поля H . С изменением поля на величину dH совершается работа намагничивания A : $A = JdH$, где J – намагниченность. Согласно первому началу термодинамики $A = \delta Q - dU$, где δQ – сообщенное магнетиком количество теплоты (оно равно нулю в условиях адиабатичности), dU – изменение внутренней энергии магнетика. Таким образом, при $\delta Q = 0$ работа совершается лишь за счет изменения внутренней энергии ($A = -dU$), что приводит к изменению собственной температуры магнетика. При увеличении намагниченности частицы происходит ее разогрев, а при размагничивании – охлаждение. Разогрев магнитных наносистем в переменном магнитном поле однозначно связан с потерями теплоты на перемагничивание системы – то есть с анизотропией магнитных свойств (см. разд. 3.4). Для пара- и суперпарамагнетиков (не имеющих магнитного гистерезиса) перемагничивание происходит без потери энергии: то есть переменное магнитное поле не вызывает разогрева вещества. Если же магнитные частицы обладают значительной коэрцитивной силой, то при перемагничивании часть энергии затрачивается на преодоление энергетического барьера, а впоследствии рассеивается веществом в виде тепла. При этом потеря энергии W пропорциональна площади петли магнитного гистерезиса S :

$$W = \int_S HdB .$$

В переменном магнитном поле количество тепла, генерируемое единицей объема, зависит от частоты переменного магнитного поля f и может быть рассчитано по уравнению: $P = \mu_0 \pi f \chi'' H^2$, где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, H – напряженность магнитного поля и χ'' – мнимая составляющая магнитной восприимчивости $\chi = \chi' + i\chi''$.

Разогрев магнитной фазы за счет многократного перемагничивания наночастиц позволяет нагреть окружающую среду до температуры, значительно превышающей предельную температуру жизнедеятельности клетки. Однако, вследствие высокой теплоемкости водной фазы, нагрев тканей происходит неравномерно, что ведет к поражению здоровых клеток наравне с клетками опухоли. Таким образом, одной из первостепенных задач локальной гипертермии является поиск эффективных методов тепловыделения и терморегуляции нагреваемой среды. Одним из наиболее перспективных способов ее решения является использование наноструктур, испытывающих фазовый переход (парамагнетик-

ферромагнетик или диэлектрик-металл) при температуре 43–45 °С. В частности, подбор активного вещества с температурой ферро- или ферримагнитного упорядочения (температуры Кюри для ферромагнетика или температуры Нееля для ферримагнетика), равной 42–43 °С, позволяет создать саморегулирующуюся систему, разогреваемую в магнитном поле до точно определенной температуры – при перегреве магнитное вещество переходит в парамагнитное состояние (рис. 6.64). Одной из таких систем являются наночастицы манганита лантана, допированного серебром, $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq 0,2$) (LAMO).

Интересно отметить, что в высоких магнитных полях наночастицы способны разрушать клеточные мембраны и без температурного воздействия. После обработки раковой опухоли с введенными магнитными наночастицами в поле 7 Тесла было обнаружено разрушение раковых клеток на 30–85 %. То же самое поле в отсутствие наночастиц не вызывало никакого эффекта. Достоверно не известно, как именно магнитные частицы совершают свою разрушительную работу. Было обнаружено, что раковые клетки, подвергшиеся воздействию наночастиц, имеют разрывы в мембранах, в то время как здоровые клетки – нет.

Недавно в печати появилось сообщение о том, что новая методика, основанная на применении магнитных частиц, позволяет обнаруживать метастазы в лимфатических узлах даже в том случае, когда они не могут быть определены любыми другими методами. Будучи захвачены макрофагами, магнитные частицы изменяют свойства клетки, вызывая, в частности, уменьшение сигнала и “затуманивание” лимфатического узла при наблюдении с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ). В местах расположения метастаз опухолевые клетки заполняют лимфатические каналы, существенно уменьшая поток макрофагов и, тем самым, число частиц, “замазывающих” картину МРТ.

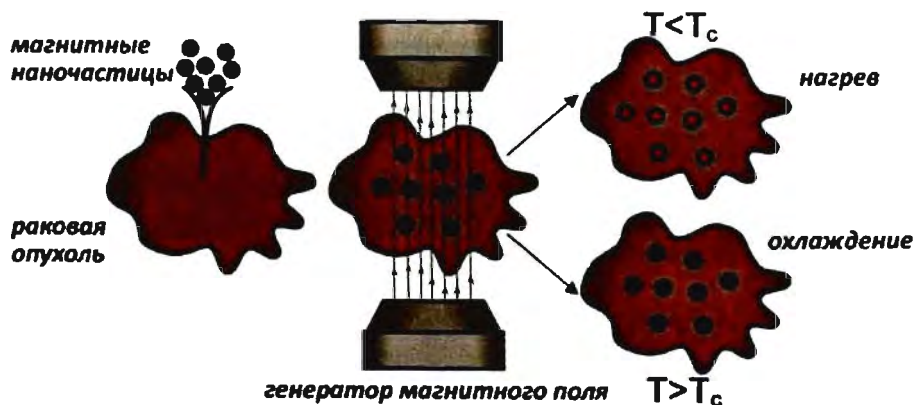


Рис. 6.64. Принцип саморегуляции нагрева среды ферромагнитными наночастицами при терапии рака методом гипертермии

6.5.6. Нанокapsулы

Альтернативным способом транспорта лекарственных частиц является их инкапсулирование внутрь биологически совместимых полых структур – так называемых нанокapsул. Именно так наш организм “изолирует” инородные тела, маскирует частицы жира или гормоны, заключая их в своеобразные наноконтейнеры. Впервые такие капсулы были обнаружены в живых клетках около 30 лет назад с помощью электронной микроскопии. Оболочка природных наноконтейнеров во многом сходна со стенкой клеточной мембраны и состоит из липидных бислоев, отделяющих содержимое капсулы от внешней среды. В то же время такой состав стенок дает возможность легко осуществлять транспорт веществ в капсулу или из нее. Будучи сформированными амфифильными веществами, капсулы способны переносить как полярные (большинство аминокислот, ДНК, РНК, ферменты, сахара), так и неполярные вещества (липиды, жирные кислоты, стероиды). Характерный размер наноконтейнеров, составляющий от 25 нм до нескольких микрометров, позволяет им легко проходить сквозь клеточные мембраны, перенося в них свое содержимое. При этом нанокapsулы не атакуются иммунной системой и воспринимаются организмом в качестве “своих”, что позволяет использовать их при разработке эффективных нанолекарств. При этом содержимое капсулы можно контролируемо “выгрузить” в нужном месте организма, например там, где достигается определенное значение pH среды.

В качестве наноконтейнеров оказалось возможным использовать сами клеточные органеллы. Расшифровав последовательность из 100 аминокислот, исследователям удалось подобрать “ключ”, открывающий белковые каналы во внешней оболочке липосом. Успешным оказался и опыт внедрения в наноконтейнеры флуоресцентных наночастиц с привитыми молекулами белкового “ключа” (рис. 6.65). С помощью фосфолипидных везикул-липосом оказалось

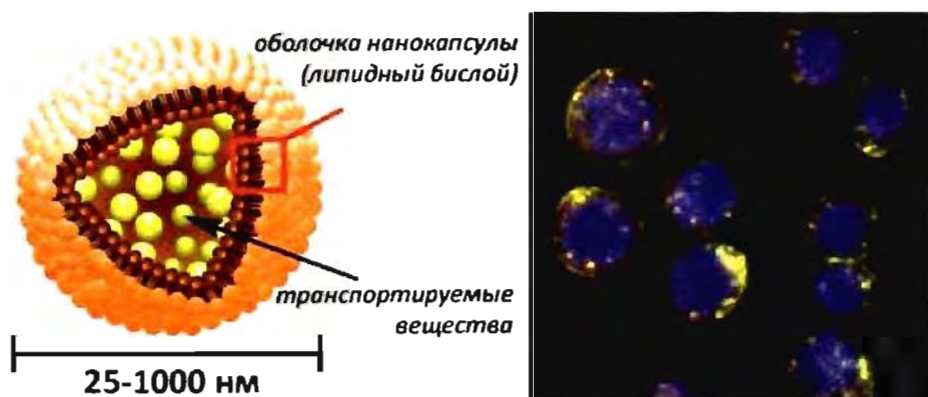


Рис. 6.55 Структура наноконтейнера и микрофотография нанокapsул с захваченными люминесцентными частицами

возможным осуществить направленный транспорт лекарственных веществ по сосудистому руслу, а в случае внедрения в них магнитных наночастиц – еще и концентрировать их в злокачественных клетках под действием внешнего магнитного поля, что обеспечивает доставку противоопухолевых лекарств к пораженному органу. Эксперименты на животных с использованием магнитных липосом из яичного фосфатидилхолина и холестерина показали, что липосомы, содержащие курареподобные препараты диадоний, дитилин, пирокурин и дипироний, накапливаются в органе-мишени, помещенной в магнитное поле. Размеры липосом составляет от 0,01 до 2 мкм, а их структура позволяет им беспрепятственно проникать через клеточные мембраны. Исследование кинетики выхода лекарственных веществ из магнитоуправляемых и контрольных липосом, не содержащих магнитных частиц, показало отсутствие дестабилизирующего влияния магнитной жидкости на структуру самих капсул.

Сегодня к набору природных фосфолипидных капсул прибавились произведенные человеком, построенные из полимеров липидов или молекул РНК, а также неорганические капсулы из диоксида кремния, диоксида титана и многие другие. Природные и искусственно-синтезированные наноконтейнеры оказались отличными кандидатами для перемещения в организме медикаментов, позволяя увеличить их растворимость, понизить токсичность и эффективную дозу; для создания биосенсоров, способных отображать состояние отдельной клетки; для детоксикации клеток и удаления из них вредных веществ. Так, нанокapsулы, состоящие из трех цепей РНК, соединенных друг с другом в структуру, напоминающую по форме треугольник (рис. 6.66), имеют подходящий размер, чтобы проникать внутрь клетки, а их строение позволяет поместить внутрь них цепочки РНК, отвечающие за остановку роста раковой клетки.

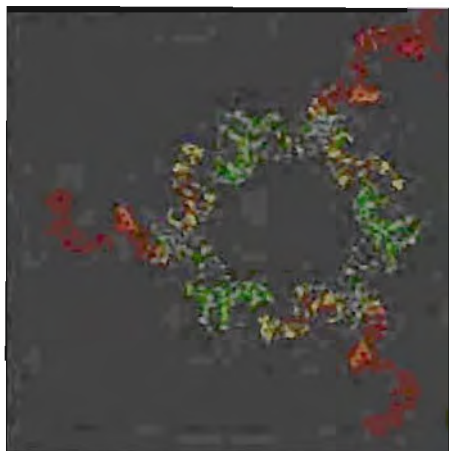


Рис. 6.66. РНК-нанокapsула

Помимо чисто биологических применений нанокapsулы весьма перспективны для разработки систем очистки окружающей среды от токсичных металлов и опасных биологических молекул, для стабилизации неустойчивых химических соединений, создания коллоидных растворов наночастиц и т.д. Кроме того, активно ведутся исследования по созданию электронных нанопереключателей на основе заключенных в наноконтейнеры металлов и полупроводников. Дальнейшее изучение природных и искусственных наноконтейнеров, наверняка, позволит расширить список их применений.

6.5.7. Нанолечарства и наномедицина

Несмотря на значительный прогресс в области создания транспортных бионаносистем, до их реального применения в качестве лекарственных препаратов может потребоваться не один год, а возможно и не одно десятилетие. Разработка каждого нового лекарства – очень длительный и дорогостоящий процесс: сегодня выпуск одного медицинского препарата на рынок оценивается в среднем в 800 миллионов долларов. По статистике проходит не менее 12 лет с момента лабораторных испытаний и патентования той или иной лекарственной формы до ее появления в аптеках, а из 5 тысяч предложенных новых лекарств лишь 5 доходят до стадии клинических испытаний на человеке и только 1 из 5 в результате используется для широкого применения. Да и то лишь в случае, когда речь идет о традиционных лекарственных препаратах. Уже для многих очевидно, что будущее фармацевтики связано с применением высокотехнологических подходов, поэтому себестоимость исследований и риск неудачи будут только увеличиваться. В то же время создание новых препаратов, действующей основой которых являются наноструктурированные лекарственные формы, позволит добиться направленного действия лекарства, его лучшей растворимости и усвояемости организмом, а значит, более быстрого терапевтического эффекта и уменьшения необходимой дозы таких нанолечарств. На сегодня все высокоразвитые государства, включая США, Японию, Германию, Англию, Францию, Китай, Южную Корею и т.д., ведут интенсивные разработки, направленные на использование уникальных свойств гибридных бионаноструктур, причем эти разработки проводятся как университетами, так и крупными фармацевтическими и медицинскими компаниями. Только в США и Японии бюджет бионанотехнологий в 2006 году составил 2,4 и 0,85 миллиардов долларов соответственно. В России такие исследования проводятся в ряде научно-исследовательских учреждений Москвы, Санкт-Петербурга и Новосибирска, но в значительно меньших масштабах.

Итак, уменьшение дозировки и направленность воздействия – основные направления развития нанофармакологии. Снижение дозировки применяемых лекарственных средств в некоторых случаях позволит использовать высокоэффективные препараты, применение которых для лечения некоторых больных ограничивается из-за большого количества противопоказаний. Кроме того, в ряде случаев можно значительно снизить стоимость лечения дорогостоящими (в т.ч. онкологическими) препаратами, сделав его более доступным.

6.5.8. Наносистемы для диагностики заболеваний

Не менее важной областью применения наносистем в медицине является разработка на их основе новых методов экспресс-диагностики для достоверного определения диагноза пациентов на ранних стадиях заболеваний.

На современном уровне развития клинической медицины значение лабораторных исследований трудно переоценить. Применение новых лекарственных средств, новых методов лечения, проведения сложнейших хирургических вмешательств и реанимационных мероприятий требуют постоянного лабораторного контроля. За последнее десятилетие число лабораторных исследований на одного стационарного больного увеличилось более чем в 3 раза, а в ближайшие годы эта тенденция будет только усиливаться.

Несмотря на широкое разнообразие применяемых сегодня методов диагностики, многие из них до сих пор имеют существенные ограничения, связанные с недостаточной специфичностью и чувствительностью анализа или диапазоном измеряемых концентраций. Многие методы анализа опираются на неавтоматизированные методики аналитической химии, что зачастую приводит к необоснованно низкой точности, делает анализ медленным, дорогостоящим и материалозатратным. В случае количественного анализа сложность определения биомолекул лишь увеличивает продолжительность анализа, а также требует наличия лаборатории для его выполнения. В то же время в реанимационной и хирургической практике нередко возникает необходимость незамедлительного проведения биохимических или иммунологических тестов.

В связи с этим большую актуальность приобретает задача развития экспресс-методов количественного определения биологически активных веществ (антигенов, антител, ферментов, гормонов, белков острой фазы воспаления и др.).

С середины 90-х годов стало доступным проведение экспресс-тестов на большой набор вирусов, токсинов, аллергенов и наркотических препаратов. В настоящее время разработаны системы панельной экспресс-диагностики целого ряда тяжелых заболеваний, таких, как инфаркт миокарда, сердечная недостаточность, ишемия головного мозга, тяжелые токсические состояния. Принцип работы таких систем основывается на определении содержания в крови селективных маркеров того или иного заболевания и на анализе их соотношения. Диагностика осуществляется прямо у постели больного и занимает не более 15 минут. При этом образцы для анализа не требуют предварительной подготовки. Панельные системы могут применяться на ранних стадиях развития заболевания, когда другие методы диагностики (электрокардиография, компьютерная и магнитно-резонансная томография) недоступны или бессильны. Использование панелей дает возможность получать достоверные качественные, полуколичественные, а иногда и количественные результаты в течение нескольких минут, тем самым давая возможность врачам быстро определиться с тактикой ведения больного и назначить адекватную терапию.

Одна из первых панелей (Triage® Drugs of Abuse Panels), выпущенная компанией Biosite в 1992 году, представляла собой маленькую портативную панель, определяющую наличие в моче метаболитов девяти видов наркотических веществ методом иммунохроматографического анализа. Несколько позже, в 1999 г. эта

компания создала первый экспресс-тест на белковые молекулы (Triage® Cardiac Panel), а в 2001 г. Biosite сделала следующий шаг, продемонстрировав возможность одновременного определения до 100 белков на одной панели.

Принцип работы диагностических панелей обычно основывается на микрокапиллярной диффузии компонентов в строго детерминированные участки панели, содержащие определенные химические реагенты, взаимодействие с которыми приводит к образованию окрашенных или флуоресцирующих комплексов. В реакционной области, в зависимости от цели исследования, находятся флуоресцентно меченые антитела или антигены, которые связываются с анализируемыми молекулами. Применение методики иммунофлуоресцентного анализа обеспечивает большую специфичность и чувствительность. Увеличение точности часто достигается за счет увеличения числа измерений. Однако методики иммуноабсорбционного и иммунофлуоресцентного экспресс-анализа не лишены недостатков – спектроскопические методы часто дают неточные результаты в случае перекрывания полос поглощения или флуоресценции, а также при опалесценции растворов.

Для решения этой проблемы недавно был предложен метод детектирования биомолекул гибридными наноструктурами на основе композитных пленок пористого кремния, покрытых монослоями антител или молекул, комплементарных по отношению к определяемым белкам. Этот подход оказался простым и эффективным как с аналитической, так и с экономической точки зрения. Так как молекулы биологически активных веществ можно высокоселективно сорбировать при помощи комплементарных белков, определение концентрации того или иного компонента в растворе может быть выполнено с помощью непосредственного измерения массы молекул, хемосорбируемых на поверхности резонансных сенсоров, например, кремниевых или пьезокварцевых пластин с высокоразвитой поверхностью («молекулярных весов», рис. 6.67). При этом захват антителом бактерии, вируса или молекулы патогена приводит к изменению частоты колебаний кантилевера, что позволяет точно определить содержание биологически активного вещества. Уже сейчас возможно не только создать покрытие кантилевера, но и сделать его специфичным по отношению к определенному типу биомолекул, то есть способным захватывать лишь строго заданные биологические объекты, не

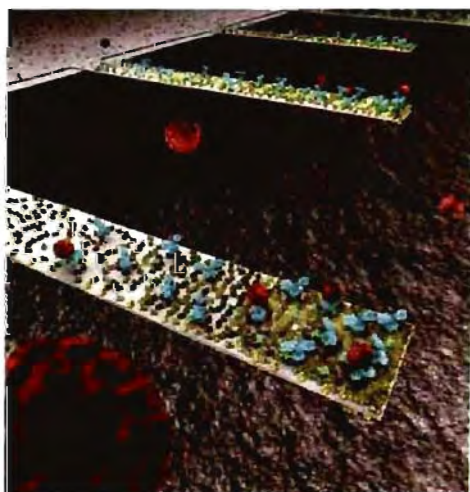


Рис. 6.67. Захват весами-кантилеверами биологических объектов

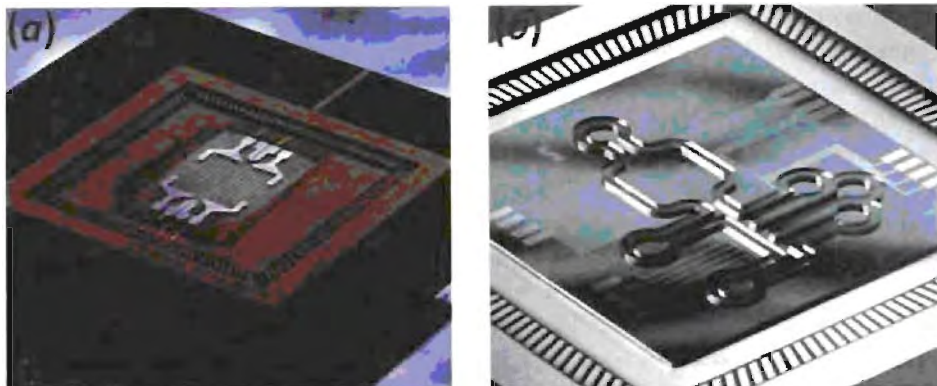


Рис. 6.68. Лаборатории на чипе. Чип для детектирования мутаций ДНК с помощью полимеразной цепной реакции (а) и интегрированная система для детектирования и анализа бактерий (б)

соединяясь с другими. Объединив несколько кантилеверов в матрицы, можно одновременно детектировать присутствие в среде различных типов патогенов, на определение которых “настроены” резонирующие нановесы. Такие устройства дают возможность провести гораздо более быструю, дешевую и точную диагностику сложных заболеваний: один чип способен обеспечить полную диагностику по единственной капле крови.

Современное развитие бионанотехнологий уже сейчас позволяет конструировать комплексные медицинские наносистемы и осуществлять контроль биосред на уровне отдельных молекул. Из-за значительной сложности такие системы получили название “лабораторий на чипе” (рис. 6.68). Так, например, уже созданы прототипы наносенсоров, способных не только обнаруживать определенные белковые молекулы или отдельные спирали ДНК, но и определять их концентрацию. Во многом это стало возможным благодаря открытию полимеразных цепных реакций (polymerase chain reaction, PCR) – ферментативного метода, позволяющего увеличить концентрацию ДНК с помощью температурно-контролируемых циклических реакций. В реакциях PCR число молекул ДНК удваивается в течение каждого цикла. Сегодня такие устройства уже прошли клинические испытания и используются учеными для определения редких мутаций ДНК при раковых заболеваниях. Лаборатории на чипе позволяют осуществлять экспрессный комплексный анализ крови, определяя наличие и уровень аллергенов к тем или иным препаратам или содержание глюкозы в крови у диабетических больных.

Одной из наиболее важных областей применения наноматериалов в бионанотехнологиях является диагностика заболеваний на ранних стадиях. Для этого разрабатываются специальные системы распознавания заболеваний *in-vivo* (т.е. внутри живого организма). В тело человека через пластырь на коже, путем инъекции или вместе с пищей вживляют гибридные органо-неорганические

наноструктуры, специфичные к химическому взаимодействию с определенными типами клеточных органелл. При этом благодаря малому размеру (около 5 нм) такие частицы могут проникать практически в любые участки организма. Оказавшись внутри тела и проникнув в лимфоциты (белые кровяные клетки, обеспечивающие защитную реакцию организма против инфекции и других болезнетворных факторов), наносенсоры начинают флуоресцировать, когда структура клетки изменяется в результате иммунного ответа организма (рис. 6.69). Остается лишь зафиксировать это свечение особыми методами (например, с помощью специальных детекторов, вводимых в первичные полости организма, или микроскопического анализа крови или образцов тканей под воздействием возбуждающего излучения с определенной длиной волны) – и диагноз поставлен.

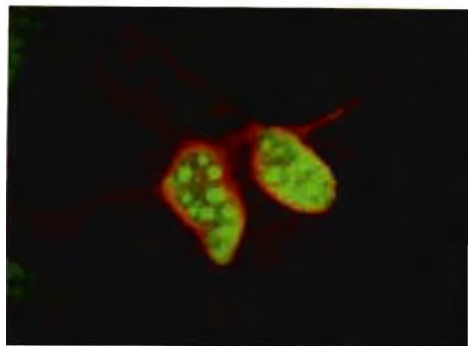


Рис. 6.69. Флуоресцирующие метки наночастиц CdSe в больных клетках

6.5.9. Наноинструменты для микробиологии и медицины

Поскольку значительная часть современных исследований в области бионанотехнологий сопряжена с работой на клеточном уровне, осуществление которой невозможно с использованием традиционных хирургических инструментов, развитие клеточной хирургии и изучение функций малых по размеру биологических объектов напрямую связано с миниатюризацией «рабочих» инструментов и умением манипулировать объектами, размер которых сопоставим с размером молекул. Потребность в таких инструментах во многом определяется современными задачами микробиологии и геной инженерии. И если позиционирование объекта под микроскопом уже сегодня реально осуществлять с точностью до 0,01 нм, то вопросы о непосредственных манипуляциях, локальном раздражении клетки или вживлении микрообъектов до сих пор остаются открытыми. При этом основной проблемой является создание составных частей микробиологических электромеханических систем и их интеграция с существующей электроникой и макроустройствами.

Первой задачей на пути к осуществлению микробиологических операций является контролируемое перемещение отдельных предметов, размеры которых не превышают десятков нанометров. Она была решена еще в 1999 году исследователями Гарвардского университета, которые сконструировали первый нанопинцет на основе углеродных нанотрубок (рис. 6.70) и использовали его для перемещения полистирольных микросфер диаметром 300 нм (рис. 6.71). Нанопинцет

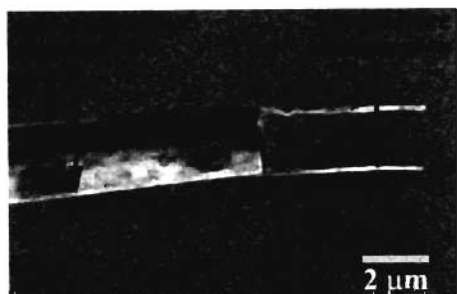


Рис.6.70. Устройство нанопинцета

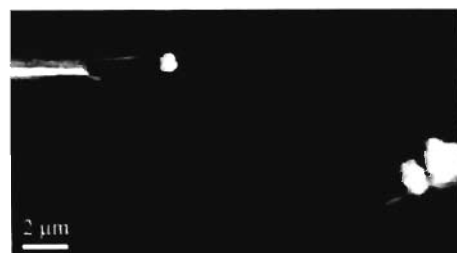
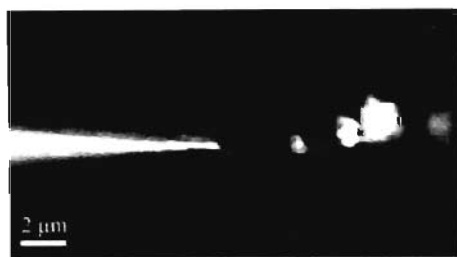


Рис.6.71. Перемещение флуоресцирующих полистирольных микросфер диаметром 300 нм с помощью нанопинцета

представлял собой напыленные на обе стороны конусоидальной стеклянной пипетки неконтактирующие золотые электроды, к которым прикреплены пучки многостенных углеродных нанотрубок диаметром порядка 50 нм. При подаче на электроды небольшого напряжения (до 8 В) концы трубок смыкались за счет электростатических сил и захватывали коллоидные частицы размером около 300 нм, а при снятии напряжения происходило обратимое «открытие» пинцета. Варьирование размеров составных элементов, очевидно, позволяет добиться различного расстояния между концами нанопинцета и, следовательно, открывает широкие перспективы в манипулировании объектами различного размера, в том числе клетками и внутриклеточными структурами, а также отдельными крупными молекулами. Кроме того, с помощью подобного нанопинцета можно конструировать новые классы организованных наноструктур, получение которых невозможно синтетическими методами.

Следующим шагом на пути к увеличению арсенала инструментов для клеточной хирургии стало создание в

2006 году группой исследователей из NIST и Колорадского университета миниатюрного наноскальпеля (рис. 6.72). Лезвие этого инструмента представляло собой прочную и в тоже время очень тонкую многостенную углеродную нанотрубку, натянутую между двумя заостренными путем электрохимического травления вольфрамовыми иглами. В ближайшем будущем с помощью такого «ножа» можно будет с высокой точностью препарировать отдельные клетки и ткани с гораздо более высокой точностью, чем это позволяют сегодня стеклянные скальпели, легко повреждающие исследуемые объекты такого размера. Другое потенциальное применение наноскальпеля состоит в его использовании для исследовательских целей – пользуясь таким острым и малым ультраотомом, можно изготавливать срезы толщиной не более 100 нм и непосредственно изучать клеточные тела (например, митохондрии, клеточные ядра и т.д.) в пределах одной клетки.

И вот уже в 2007 году американские исследователи из Дрексельского университета (Drexel University) сообщили о создании первого наносприца, способного дозированно вводить жидкие пробы через клеточные мембраны, не повреждая их (рис. 6.73). Идея шприца достаточно проста – надо лишь соединить углеродную нанотрубку, выступающую в качестве иглы, с макроскопическим стеклянным капилляром, являющимся резервуаром шприца, а также реализовать возможность аккуратного контроля внешнего давления в канале. Американским ученым удалось заполнить многостенную углеродную нанотрубку диаметром 200 нм малпитной жидкостью, содержащей 10 нм частицы оксида железа, а потом с помощью магнитного поля частично ввести такую “магнитную” нанотрубку в канал стеклянного капилляра и герметизировать место стыка.

На сегодняшний день также созданы измерительные приборы нанометровых масштабов: нановесы для определения массы объектов до 10^{-15} г (2000 г.) и нанотермометр (2003 г.).

Очевидно, что слишком маленький размер наночастиц делает невозможным измерение их массы с помощью традиционных методик. Даже самые современные приборы имеют точность порядка 10^{-9} г, что на много порядков превышает массу единичных наночастиц. Очевидным способом измерения массы нанообъектов могут являться резонансные методики, основанные на изменении собственных частот колебаний измерительных наноустройств.

Например, резонансную частоту колебаний углеродных нанотрубок можно измерить, воспользовавшись их высокой электропроводностью. Если к углеродной нанотрубке, один конец которой прочно закреплен, а другой остается свободным, приложить внешнее напряжение, то индуцированный заряд преимущественно сосредотачивается на свободном конце, и за счет электростатических сил происходит отклонение нанотрубок от исходного положения. Приложение попеременно отрицательного и положительного напряжения позволяет осуществлять цикл «нагрузка-разгрузка» трубки. Если пойти дальше



Рис.6.72. Наноскальпель на основе одностенной углеродной нанотрубки

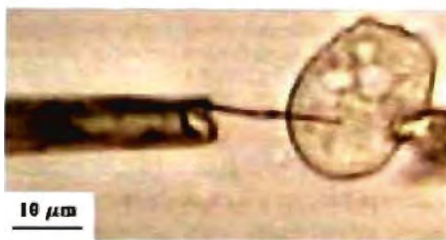


Рис.6.73. Введение наносприца в клетку (в качестве иглы – многостенная углеродная нанотрубка)

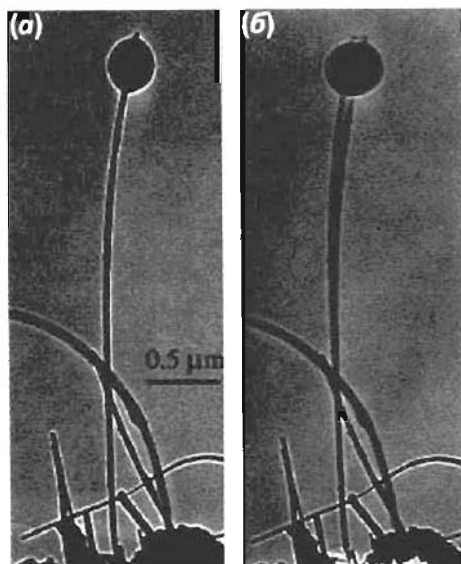


Рис. 6.74. Колебание углеродной нанотрубки, нагруженной наночастицей с массой порядка $22 \cdot 10^{-15}$ г

и создать осцилляции в напряжении, то можно добиться резонанса с частотой собственных колебаний нанотрубки, что позволит точно измерить данную характеристику. Резонансная частота колебаний углеродной нанотрубки определяется диаметром, длиной и прочностью на изгиб и является ее индивидуальной характеристикой.

В 2000 году этот принцип был использован учеными из Georgia Institute of Technology для создания самых маленьких и чувствительных весов в мире. Действительно, если определить частоту собственных колебаний отдельной нанотрубки, а затем прикрепить к ней исследуемый образец, то оказывается, что резонансная частота колебаний уменьшается более чем на 40 % по сравнению с ненагруженной трубкой.

В результате с высокой точностью можно рассчитать массу образца вплоть до величин $\sim 10^{-15}$ г. Для этого необходимо только “откалибровать” углеродную нанотрубку, чтобы определить ее жесткость (рис. 6.74). В перспективе такие весы могут быть использованы для измерения масс больших биомолекул и биомедицинских объектов, например, вирусов.

Интересно отметить, что все перечисленные наноустройства были созданы на основе углеродных нанотрубок, уникальная структура, размеры и физические свойства которых (такие, как высокая механическая прочность и упругость, способность проводить электрический ток, заполнять полость внутреннего канала различными веществами за счет капиллярного эффекта) в сочетании с высокой инертностью по отношению к большинству химических сред обуславливают широкий спектр областей их применения, в том числе и в медицине. Благодаря уникальным геометрическим размерам (толщина от 0,4 до 100 нм и длина от 20 нм до 100 мкм), химической инертности и чрезвычайно высокой механической прочности, использование углеродных нанотрубок в качестве элементов хирургических наноинструментов позволяет работать с объектами, размеры которых лежат в диапазоне 1 нм – 10 мкм, что соответствует широкому спектру биологических объектов, таких, как крупные молекулы (декстрин, антитела, белки), вирусы, бактерии или клетки.

И все же основной задачей и основной тенденцией в развитии наномедицины является интеграция перечисленных систем диагностики и лечения заболеваний

в единый комплекс, который, двигаясь по кровеносной или лимфатической системам человеческого организма, будет преодолевать все препятствия, находить больные клетки, осуществлять их диагностику и лечение наподобие команды лучших врачей, а потом покидать организм, не нанося ему никакого вреда. Часто такие системы ассоциируют с понятием нанороботов (рис. 6.75), для создания которых необходимы несколько составных элементов: управляющий процессор, навигационная система (для определения места нахождения и определения маршрута передвижения), сенсоры (для мониторинга окружающей среды, участия в навигации и коммуникации, для работы с отдельными молекулами), наноманипуляторы (для выполнения непосредственных действий с тем или иным объектом), устройства приема и передачи информации, элементы питания и т.д. Разработка каждого из элементов является очень серьезной научной задачей и требует многолетней работы для непосредственной реализации. Поэтому сегодня работы по данной тематике считаются скорее околонуучными и подходят под жанр научной фантастики.

Однако теоретических препятствий для появления таких роботов нет. Интересно, что поиск среди существующих природных объектов подсказывает весьма интересную аналогию таких нанороботов с биологическими машинами – вирусами, часто включающими в себя как атакующие системы, позволяющие вирусу проникнуть внутрь клетки, так и РНК, обеспечивающую дальнейшую перестройку клетки и воспроизводство вируса.



Рис. 6.75. Нанолечарь будущего, блуждающий по кровеносной системе организма (художник Coneyl Jay)

Поэтому сегодня работы по данной тематике считаются скорее околонуучными и подходят под жанр научной фантастики. Однако теоретических препятствий для появления таких роботов нет. Интересно, что поиск среди существующих природных объектов подсказывает весьма интересную аналогию таких нанороботов с биологическими машинами – вирусами, часто включающими в себя как атакующие системы, позволяющие вирусу проникнуть внутрь клетки, так и РНК, обеспечивающую дальнейшую перестройку клетки и воспроизводство вируса.

6.5.10. Токсичность веществ в нанодисперсном состоянии

То, что безвредные (в компактном состоянии) вещества при сильном измельчении становятся опасными для здоровья, известно давно, задолго до появления нанотехнологий. Еще в древние времена люди, занятые выплавкой цинка, страдали от цинковой лихорадки – острого заболевания легких, вызванного вдыханием аэрозолей оксида цинка в высокодисперсном состоянии, образовавшихся при сгорании паров цинка. Подобное заболевание встречается и в наши дни, особенно среди литейщиков и сварщиков, и вызывается не только парами цинка, но и аэрозолями других металлов: меди, железа, свинца, а также их оксидами.

Самый масштабный ущерб здоровью создает вдыхание наночастиц углерода, образующихся при неполном сгорании органического топлива в двигателях автомобилей, на электростанциях, а в особенно больших количествах попадающих в легкие в процессе курения. Оказалось, что в отличие от обычной органической и минеральной пыли, защитные механизмы легких не способны эффективно переработать или удалить углеродную пыль – она остается в легких навсегда, вызывая рефлекторное сужение бронхиол и альвеол, снижая тем самым эффективный дыхательный просвет и, следовательно, количество кислорода, поступающего в кровь. Именно с этим связаны затрудненность дыхания и кашель курильщиков.

Характерная особенность веществ в наносостоянии – это способность “проходить” через защитные системы организма. Например, частицы мельче нескольких сотен нанометров легко проникают во внутрилегочное пространство, а нанометровые частицы свободно поступают из легких в кровотоки. Именно так попадает в организм человека вирус гриппа, являющийся сложной природной наночастицей. Вероятность осаждения частиц в дыхательной системе зависит от их размера. Она велика для частиц с размером от 1 до 50 нм и от 3 до десятков мкм, а минимальна для 300 нм частиц. Причем 20 нм частицы отлагаются преимущественно в легких, 5 нм – в бронхах, а частицы с размером от 1 до 5 нм и более 1 мкм – в носоглотке. Мельчайшие наночастицы проникают через клеточные мембраны и локализуются в митохондриях, разрушая их структуру.

К сожалению, опасность наноматериалов для здоровья человека не ограничивается острым респираторным поражением легких. Всем известно канцерогенное действие пыли асбеста (крокидолита $\text{Na}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$), вызывающей злокачественные опухоли плевры и брюшины.

Если проникновение наночастиц в легкие происходит, как правило, против нашего желания, то на кожу их наносят добровольно – наночастицы являются ключевой составляющей большинства всевозможных кремов, рекомендованных дерматологами и косметологами. Действительно, кремы для “омоложения” кожи содержат наноразмерные липосомы, а актуальные в период летних отпусков кремы “от загара” – наночастицы оксидов титана TiO_2 и цинка ZnO , поглощающие УФ-часть солнечного спектра. Однако практически никто не задумывается о том, что нано- TiO_2 проникает внутрь кожи и обнаруживается в эпидерме (поверхностный слой кожи) уже через 8 ч после нанесения крема. Не удивительно, что с момента начала массового применения таких кремов заболеваемость раком кожи, к примеру, в США увеличилась на 90%! Это и не удивительно, ведь наночастицы TiO_2 и ZnO – высокоэффективные катализаторы фотоокисления не только промышленных отходов, но и любой другой органики, в том числе основы кремов и составных элементов клеточных органелл. В то же время частичное окисление углеводов и протеинов может приводить к образованию канцерогенных веществ. Сейчас этот процесс пытаются подавить с помощью

модификаций поверхности наночастиц. В отличие от дыхательной системы и кожи, поведение наночастиц в желудочно-кишечном тракте мало исследовано – известно лишь, что они быстро выводятся из организма.

Опираясь на накопленные к настоящему моменту знания о свойствах различных наночастиц, можно выделить три основные причины их вредного воздействия на здоровье человека. Во-первых, токсичным может быть основное вещество наночастицы, как, например, в случае коллоидных растворов наночастиц полупроводников – причиной поражения индивидуальных клеток являются водорастворимые частицы селенида кадмия $CdSe$. При этом цитотоксичность $CdSe$ коррелирует с количеством кадмия, выделившегося из них при окислении, и может быть многократно снижена при покрытии оболочкой из ZnS или SiO_2 . В качестве другого примера можно привести ультрадисперсные частицы оксида бериллия, а также металлического бериллия и его соединений, вдыхание которых вызывает медленно развивающееся заболевание легких со смертельным исходом – бериллоз. В то время как компактный BeO исключительно инертный и безвредный для здоровья материал, высокореакционные наночастицы этого оксида, попадая в клетки легких, дают растворимый фосфатный комплекс Be^{2+} , который ингибирует фосфатазу и вызывает гибель клеток.

Во-вторых, даже если попавшие в организм наночастицы сами по себе безвредны, некоторые из них могут выступать в роли катализаторов образования токсичных веществ. Так ведут себя рассмотренные выше наночастицы TiO_2 , катализируя фотоокисление органики, а также наночастицы некоторых металлооксидов, вызывающие металлическую (в частности, цинковую) лихорадку.

И, наконец, специфическое воздействие вещества на организм может быть обусловлено непосредственно тем, что оно находится в наносостоянии. Например, химически инертный и безопасный полимер фторопласт, широко используемый для изготовления посуды, будучи распыленным в воздухе в виде наночастиц диаметром 26 нм в ничтожной концентрации (60 мкг/м^3) способен убивать крыс за 30 минут, вызывая кровоизлияния в легких. Трудно поверить, что фторопластовая нанопыль на порядок токсичнее, чем боевое отравляющее вещество VX нервно-паралитического действия, от которого крысы гибнут за полчаса при концентрации в воздухе 500 мкг/м^3 !

Вдыхание аэрозолей наночастиц диоксида кремния SiO_2 вызывает силикоз – хроническое разрушение легких, в то время как в макрокристаллическом состоянии он абсолютно безопасен – это самый обычный песок, которым покрыты пляжи и наполнены детские песочницы. Таким образом, специфика наночастиц состоит в большой роли поверхности, химия которой (оборванные связи, адсорбированные молекулы) радикально отличается от химии объемного материала – для одного и того же вещества мелкие наночастицы токсичнее крупных. Кроме того, проникнув в клетку, наночастицы способны прилипать к различным органеллам и деформировать ДНК, вызывая структурные разрушения и мутации.

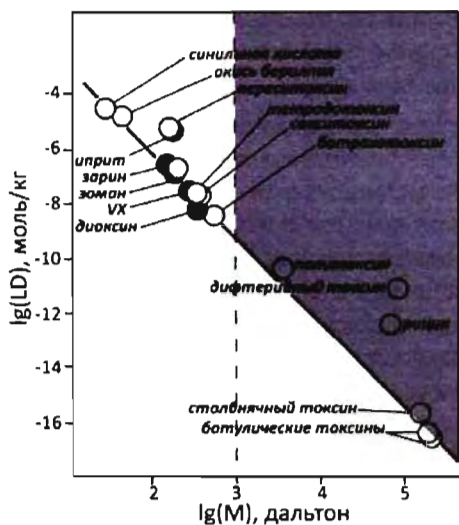


Рис. 6.76. Токсоида

Определенное значение в степени нанотоксичности имеет форма наночастиц. Анизотропные наночастицы (например, волокна асбеста) ассоциируются с увеличением риска фиброза и рака легких. Аэрозоль углеродных нанотрубок приводит к прорастанию волокон и утолщению соединительной ткани в легких мышей. Кроме того нанотрубки, попадая в эпидермис, вызывают выделение клетками кожи цитокина, являющегося модулятором воспалительных процессов.

К сожалению, токсические дозы наноструктурированных материалов остаются неизвестными – можно оценить лишь нижний предел летальной дозы для самых токсичных из них. Для этого

следует обратиться к опыту военных. В своих исследованиях они используют некую эмпирическую функцию, называемую токсидой, которая связывает летальные дозы самых токсичных веществ с их молярной массой. График ее в координатах “логарифм летальной дозы – логарифм молярной массы” имеет вид прямой (рис. 6.76). Считается, что все химические вещества находятся выше этой прямой (то есть, менее токсичны), ниже нее веществ нет, а на саму токсиду попадают самые токсичные вещества с данной молярной массой. Область, в которой могут находиться наночастицы, выделена на рис. 6.76.

Таким образом, на настоящий момент токсичность наносистем практически не исследована. Остается лишь надеяться, что в будущем ученым удастся определить токсические дозы наноструктурированных веществ, а также найти эффективные противоядия и методы защиты от них, а пока следует соблюдать осторожность при работе с нанообъектами.

Контрольные вопросы:

1. Какие потенциальные области применения функциональных наноматериалов Вы знаете?
2. Какие принципиально разные подходы существуют при создании наноэлектромеханических систем (НЭМС)?
3. Укажите ограничения, которые накладываются на механические свойства систем при переходе от макро- к микро- (нано-) системам?
4. В чем состоят отличия в рассмотрении трения в микро- и нанотрибологии по сравнению с макротрибологией?
5. Назовите наиболее распространенные экспериментальные методы нанотрибологии. Как вычисляется среднее значение моментальной силы трения? Кратко поясните эффект прилипания-скольжения.
6. Что обозначает термин «актюатор»? Какие преимущества при создании новых типов актюаторов предоставляет переход к наноразмерным системам?
7. Поясните принцип работы электростатического актюатора. Перечислите преимущества электростатического принципа активации.
8. В чем состоит принцип действия магнитных актюаторов? Какие проблемы встречаются при их создании?
9. Какие преимущества дает пьезоэлектрическая активация? Приведите примеры использования актюаторов на основе пьезоэффекта.
10. Поясните (на примере АТФ или его производных) принцип работы молекулярных моторов.
11. Какие химические явления и процессы можно использовать для создания искусственных молекулярных моторов?
12. Какие проблемы возникают при уменьшении размера транзисторов в электронике? Какие методы существуют для их преодоления?
13. Что представляет собой «квантовый компьютер»? Какие материаловедческие подходы могут применяться для его создания?
14. Назовите основные принципы и химические подходы, используемые в молекулярной электронике. С чем связаны основные сложности в ее развитии?
15. Каким требованиям должен отвечать материал, используемый для создания магнитных запоминающих устройств с высокой плотностью записи?
16. Что такое «суперпарамагнитный предел»?
17. Кратко опишите принцип температурно-контролируемой записи информации. Какие физические явления и эффекты используются при этом?
18. Какие типы биоимплантантов требуются современной медицине? Какие из них наиболее востребованы? Почему?
19. Какими недостатками обладают композитные материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) и полимеров? Для каких типов костей имплантанты на их основе подходят в наибольшей степени?

20. Каким образом можно использовать наночастицы CdSe для диагностики заболеваний?
21. Как устроены магнетотактические бактерии? Почему авторы книги называют их прообразом «умного» нанолечения?
22. Каков принцип метода внутритканевой гипертермии?
23. Какие материалы Вы считаете перспективными для использования в гипертермии? С чем связан Ваш выбор? Какие факторы ограничивали Ваш выбор при ответе на вопрос?
24. Что такое нанофармакология? Какие типы наноматериалов могут быть использованы в этой области?
25. В чем преимущества «молекулярных весов» по сравнению с «диагностическими панелями» как метода, применяемого в иммуноферментном анализе? В чем удобство «панелей»?
26. В чем заключаются недостатки существующих на сегодняшний день систем распознавания заболеваний *in-vivo*? Какие этапы распознавания на Ваш взгляд требуют наиболее радикального усовершенствования?
27. Какие особенности углеродных нанотрубок делают их привлекательным материалом при создании таких наноустройств, как наносприц, нанотермометр, нановесы? Для каких устройств предпочтительно использование одностенных УНТ, а для каких многостенных? Какие известные на сегодня наноструктуры могли бы стать альтернативой УНТ в вышеперечисленных наноустройствах?
28. Почему более мелкие наночастицы при попадании в дыхательные пути оседают в носоглотке, а более крупные попадают в легкие? Предположите, как в подобном случае распределятся элементы монодисперсной смеси, состоящей из частиц углерода и CdS?
29. Какие меры предосторожности следует использовать при работе с наноматериалами?
30. На работу каких органов человека могут оказывать влияние наноматериалы? Предположите, как могут повлиять на работу сердечно-сосудистой системы попавшие в организм наночастицы CdSe? На функционирование выделительной системы? Для кого наноматериалы опаснее: для лягушки или для человека?

Дополнительная литература:

1. Дедков Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели. // Успехи физических наук. 2000. № 170. С. 585–618.
2. <http://www.pacificnano.com/nanotribology.html>
3. Пул Ч., Оуэнс М. Нанотехнологии. М.: Техносфера (серия «Мир материалов и технологий»), 2006. 336 с. (Poole Ch.P., Owens F.J. Introduction in nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc 2003).
4. <http://www.mems.sandia.gov>
5. Köhler M., Fritzsche W. Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques, Wiley-VCH, 2004
6. Fennimore A.M., Yuzvinsky T.D., Han W.Q., Fuhrer M.S., Cumings J., Zettl A. Rotational actuators based on carbon nanotubes. // Nature. 2003. Vol. 424, July. P. 408–410.
7. Cornelius T. Leondes MEMS/NEMS: (1) Handbook Techniques and Applications Design Methods; (2) Fabrication Techniques; (3) Manufacturing Methods; (4) Sensors and Actuators; (5) Medical Applications. Springer, 2007. P. 1350.
8. <http://elib.ispu.ru/library/lessons/shishkin/index.html>
9. <http://www.physikinstrumente.com>
10. www.imm.org
11. Валиев К.А. Квантовая информатика: компьютеры, связь и криптография // Вестник РАН. 2000. Т. 70, №8. С. 688.
12. Китаев А., Шень А., Вялый М. Классические и квантовые вычисления. М.: МЦНМО, 1999.
13. <http://www.research.ibm.com>
14. Aviram A., Ratner M.A. Molecular Rectifiers. // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 29. P. 277.
15. Ellenbogen J.C., Love J.Ch. Architectures for Molecular Electronic Computers: 1. Logic Structures and an Adder Designed from Molecular Electronic Diodes. // Proceedings of the IEEE. 2000. Vol. 88. №3. P. 386–426.
16. Klein D.L., Roth R., Lim A.K.L., Alivisatos A.P., McEuen P.L. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal // Nature. 1997. Vol. 399. P. 699.
17. Магнитные ленты http://www.imation.ru/about_imation/newsroom/2003_50yearstage
18. Flash-накопители http://q-lab.ru/ru_flash.shtml
19. Жесткие диски <http://www.citforum.ru/hardware/bookide/bookide1.shtml>
20. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005, 204 с.
21. Хенч Л., Джоунс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М.: Техносфера, 2006. 304 с.
22. Биомиметика, или как человек имитирует Божественную природу (фильм, подготовленный по материалам книги Харуна Яхьи).

23. Nanobiotechnology. / Ed. Niemeyer C.M., Mirkin. Ch. 2004. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
24. Нолтинг Б. Новейшие методы исследования биосистем. М.: Техносфера, 2005.
25. Ejjkel J.C.T., van den Berg A. Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? // *Microfluid Nanofluid.* 2005. Vol. 1. P. 249–267.
26. Ruyschaert T., Germain M., Gomes J.F.P.D., Fournier D., Sukhorukov G.B., Meier W., Winterhalter M. Liposome-based nanocapsules // *IEEE Trans. Nanobiosci.* 2004. Vol. 3. P. 49.
27. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология. Принципы и применение. М.: Мир, 2002. 589 с.
28. <http://www.i-sis.org.uk/nanopharmacology.php>
29. <http://www.mednet.com/medeks/gom/teorya.htm>
30. Hans M.L., Lowman A.M. Nanoparticles for drug delivery // *Nanomaterials Handbook* / Ed. Gogotsi Yu. CRC Press. Ch 23. P. 637–664.
31. Ranade V.V., Hollinger M.A. Drug Delivery Systems, Second Edition (Handbooks in Pharmacology and Toxicology). 2004. CRC Press LLC. 448 p.
32. Hoet P., Bruske-Holfeld I., Salata O. Nanoparticles: Known and unknown health risks. // *Journal of Nanobiotechnology.* 2004. Vol. 2. P. 12.



Компания «Микромаш» более 10 лет разрабатывает и производит детали для сканирующих зондовых микроскопов. В настоящее время мы предлагаем очень широкий спектр зондов, в том числе и модели с уникальными характеристиками, не имеющие аналогов на рынке. Вследствие бурного развития нанотехнологий в наши дни сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) находит всё новые и новые применения, — и мы готовы предложить решения самых разнообразных проблем, возникающих в этих областях. Адрес нашего интернет-магазина spmtips.com

Компания «Микромаш» открыта для новых идей, — мы будем рады сотрудничеству как в области СЗМ, так и во всех смежных направлениях. Опыт в инновационном бизнесе и глубокое знание рынка позволяют нам успешно реализовывать проекты, требующие нестандартного подхода и не обещающие моментальную прибыль. Мы приглашаем к сотрудничеству и учёных, и начинающих исследователей, и студентов, — подробнее на сайте mikromasch.com



РОСНАНО
Российская корпорация нанотехнологий

- РОСНАНО содействует реализации государственной политики, имеющей целью вхождение России в число мировых лидеров в области нанотехнологий
- РОСНАНО соинвестирует в производственные, инфраструктурные и образовательные проекты в сфере нанотехнологий, развивает сотрудничество с ведущими мировыми нанотехнологическими центрами
- РОСНАНО организует в России ежегодный Международный форум по нанотехнологиям. В рамках форума проводит международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий среди российских и иностранных студентов, аспирантов и молодых специалистов до 30 лет включительно. С условиями конкурса можно ознакомиться на сайте: www.rusnanoforum.ru



Rusnanotech

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ
по НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

WWW.RUSNANOFORUM.RU

Учебное издание

ЕЛИСЕЕВ Андрей Анатольевич
ЛУКАШИН Алексей Викторович

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
под редакцией Ю. Д. Третьякова

Редактор *Е.С. Артоболевская*
Корректор *Н.А. Лихачева*
Оригинал-макет: *А.А. Елисеев*
Оформление переплета: *Н.В. Гришина*

Подписано в печать 29.10.09. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 38. Уч.-изд. л. 36.5. Тираж 2000 экз.
Заказ № 1410

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 978-5-9321-1120-1



9 785922 111201

**Книги по нанотехнологиям
издательства «ФИЗМАТЛИТ»**

Ахжубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А.
Контактное плавление металлов и наноструктур на
их основе

Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры,
нанотехнологии

Дубровский В.Г. Теория формирования
эпитаксиальных наноструктур

Карасев В.А., Лучинин В.В. Введение
в конструирование бионических наносистем

Климов В.В. Наноплазмоника

Рамбиди Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные
компьютеры

Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические
и химические основы нанотехнологий

Строшио М., Дутта М. Фононы в наноструктурах

Татаренко Н.И., Кравченко В.Ф. Автоэмиссионные
наноструктуры и приборы на их основе

Третьяков Ю.Д. (под ред.) Нанотехнологии. Азбука
для всех

Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы
исследования структуры веществ

Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных
нанотехнологий

Наиболее полную информацию о книгах Вы можете найти
в Интернете по адресу <http://www.fml.ru>

По вопросам приобретения книг обращаться:

Издательская фирма

«Физико-математическая литература»

117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

тел./факс (495) 334-7421, e-mail: fizmat@maik.ru



ISBN 978-5-9221-1120-1



9 785922 111201