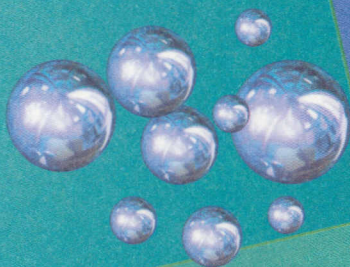


НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

НАНО МАТЕРИАЛЫ и НАНО ТЕХНОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ



НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Под редакцией доктора технических наук,
профессора В. Е. Борисенко
и доктора физико-математических наук,
профессора Н. К. Толочко

Минск

«Издательский центр БГУ»

2008

УДК 620.3

ББК 30.3я7+30.6я7

H25

Авторы:

**В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок,
Н. К. Толочко, В. М. Федосюк**

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. *Г. И. Маковецкий*;

д-р физ.-мат. наук *А. П. Сайко*

Издано при поддержке

ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,

*Отделения физико-технических наук НАН Беларуси
и Белорусского фонда фундаментальных исследований*

Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др.] ; под
H25 ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. — Минск : Изд. центр БГУ,
2008. — 375 с. : ил., табл.

ISBN 978-985-476-618-8.

В монографии обобщены и систематизированы многочисленные фундаментальные и прикладные знания по разнообразным наноматериалам и нанотехнологиям, дана общая характеристика наноматериалов и нанотехнологий, рассмотрены основные методы исследования наноматериалов, описаны структура и свойства различных видов наноматериалов, области их применения, особенности получения.

Адресуется специалистам в области физики конденсированного состояния, физической химии, микроэлектроники, а также студентам естественнонаучных и технических факультетов вузов, магистрантам, аспирантам и преподавателям.

УДК 620.3

ББК 30.3я7+30.6я7

ISBN 978-985-476-618-8

© НАН Беларуси, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Общая характеристика наноматериалов и нанотехнологий	9
1.1. Основные понятия и определения	9
1.2. Разновидности наноматериалов	14
1.3. Фундаментальные электронные явления в наноструктурах	19
1.3.1. Квантовое ограничение	19
1.3.2. Баллистический транспорт носителей заряда	24
1.3.3. Туннельные эффекты	28
1.3.4. Спиновые эффекты	34
1.4. Разновидности нанотехнологий	36
1.5. Области применения наноматериалов и нанотехнологий	38
1.6. История развития наноматериалов и нанотехнологий	44
Глава 2. Методы исследования наноматериалов	52
2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	52
2.2. Автоэлектронная и автоионная микроскопия	56
2.3. Зондовая микроскопия	58
2.3.1. Сканирующая электронная микроскопия	62
2.3.2. Сканирующая туннельная микроскопия	64
2.3.3. Атомно-силовая микроскопия	67
2.3.4. Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля	70
2.4. Дифракционный анализ	71
2.4.1. Рентгеновская дифракция	72
2.4.2. Дифракция электронов	75
2.5. Спектральный анализ	76
2.5.1. Рентгеновская спектроскопия	80
2.5.2. Оже-спектроскопия	81
2.5.3. Фотоэлектронная спектроскопия	82
2.5.4. Инфракрасная спектроскопия	83
2.5.5. Комбинационное рассеяние света	84
2.5.6. Люминесцентный анализ	84
2.5.7. Радиоспектроскопия	85
2.5.8. Мессбауэровская спектроскопия	87

Глава 3. Технологии получения наноматериалов и наноструктур ...	89
3.1. Процессы самоорганизации в нанотехнологиях.....	90
3.2. Зондовые нанотехнологии.....	97
3.2.1. Атомная инженерия.....	97
3.2.2. Локальное окисление металлов и полупроводников.....	103
3.2.3. Локальное химическое осаждение из газовой фазы.....	104
3.2.4. Лазерное наноманипулирование.....	105
3.3. Нанолитография.....	107
3.4.1. Электронно-лучевая литография.....	107
3.3.2. Профилирование резистов сканирующими зондами.....	110
3.3.3. Нанопечать.....	111
3.3.4. Сравнение нанолитографических методов.....	114
Глава 4. Нанокластеры и нанокристаллы.....	118
4.1. Нанокластеры.....	118
4.1.1. Упорядоченные нанокластеры.....	118
4.1.2. Неупорядоченные нанокластеры и нижний предел нанокристалличности.....	123
4.2. Нанокристаллы.....	126
4.2.1. Неорганические нанокристаллы.....	126
4.2.2. Органические нанокристаллы.....	140
Глава 5. Фуллерены и нанотрубки.....	142
5.1. Полиморфизм углерода.....	142
5.2. Фуллерены.....	144
5.2.1. Фуллерен C ₆₀ и его аналоги.....	144
5.2.2. Заполненные фуллерены.....	148
5.2.3. Фуллереновые аддукты.....	152
5.2.4. Гетерофуллерены.....	156
5.2.5. Фуллереноподобные нанокластеры.....	157
5.2.6. Углеродные луковицы.....	158
5.3. Нанотрубки.....	160
5.3.1. Углеродные нанотрубки.....	160
5.3.2. Заполненные углеродные нанотрубки.....	189
5.3.3. Неуглеродные нанотрубки.....	192
Глава 6. Молекулярные наноструктуры.....	193
6.1. Органические молекулы.....	193
6.2. Супермолекулы.....	199
6.3. Биомолекулы	204

6.2.1. Нуклеиновые кислоты.....	207
6.2.2. Белки.....	209
6.2.3. Ферменты.....	216
6.2.4. Биомолекулярные комплексы.....	218
6.5. Мицеллы и липосомы.....	222
Глава 7. Консолидированные наноматериалы.....	228
7.1. Нанокристаллические материалы.....	228
7.2. Фуллериты.....	237
7.3. Фотонные кристаллы.....	242
7.4. Наноккомпозиты.....	246
7.4.1. Матричные наноккомпозиты.....	247
7.4.2. Сверхрешетки.....	257
7.5. Нанопористые материалы	261
7.5.1. Нанопористые мембраны.....	262
7.5.2. Цеолиты.....	269
7.5.3. Пористый кремний.....	275
7.5.4. Пористый оксид алюминия.....	280
7.6. Наноаэрогели.....	292
Глава 8. Нанопленки и нанопроволоки	294
8.1. Полупроводниковые нанопленки и нанопроволоки.....	295
8.2. Магнитные нанопленки и нанопроволоки.....	312
8.3. Алмазоподобные и керамические нанопленки.....	329
8.4. Пленки Лэнгмюра-Блоджетт.....	330
8.5. Металлические нанопроволоки.....	336
Глава 9. Наносuspензии, наноэмульсии и наноаэрозоли.....	340
9.1. Наносuspензии.....	341
9.1.1. Смазочные наносuspензии.....	341
9.1.2. Магнитные наносuspензии.....	351
9.1.3. Лекарственные наносuspензии.....	356
9.2. Наноэмульсии.....	361
9.3. Наноаэрозоли.....	362
Литература.....	364

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивные исследования и разработки в области нанотехнологий, начавшиеся на рубеже XX-XXI веков, стали причиной происходящих ныне кардинальных изменений в характере промышленного производства, привели к качественному скачку в развитии методов и средств переработки и преобразования информации, энергии и вещества на основе освоения принципиально новых научных подходов к познанию материи. Поэтому не случайно начало XXI века связывают с наступлением нанотехнологической революции, которая уже сейчас оказывает заметное влияние на жизнь общества.

Сегодня трудно предвидеть все социальные последствия использования наноматериалов, также как в середине XX века трудно было предсказать, что повлекут за собой начавшиеся в то время исследования и разработки в области электроники и информатики.

Эффективность дальнейшего развития нанонауки и на базе ее – наноиндустрии во многом будет зависеть от того, насколько своевременно и качественно будет осуществляться подготовка специалистов соответствующих профилей. При этом организация подготовки научных и инженерных кадров должна иметь ряд особенностей, которые обусловлены следующими основными причинами.

Во-первых, нанонаука развивается быстрыми темпами. Соответственно, требуется формирование высокоэффективной системы непрерывного образования, предусматривающей постоянное обновление содержания учебных дисциплин с учетом постоянного обновления знаний в сфере нанонауки. Как следствие, требуется постоянное совершенствование учебно-методической базы и повышение квалификационного уровня преподавателей.

Во-вторых, нанонаука носит междисциплинарный характер, что предполагает необходимость вовлечения в единый учебный процесс преподавателей, специализирующихся в различных областях знаний, а также разработки принципиально новых образовательных стандартов, учебных планов и программ. При этом необходимо учитывать то обстоятельство, что по мере развития нанонауки все более будут востребованы специалисты нового типа, способные работать на стыке различных научно-технических направлений. Как следствие, со временем будет все более усиливаться наметившаяся в последние годы в университетах ведущих индустриальных стран тенденция со-

кращения объемов подготовки узкоспециализированных исследователей – ”чистых” физиков, химиков, биологов и т.п. и, соответственно, узкоспециализированных инженеров – ”чистых” металлургов, механиков, энергетиков, электронщиков и т.п.

Таким образом, на повестку дня становится задача коренной перестройки системы образования, которую следует проводить опережающими темпами, для того чтобы вовремя сформировать научно-инженерную среду нового поколения, способную к активной работе в условиях современного этапа научно-технического прогресса. Для решения данной задачи важно усилить взаимодействие между университетами, научно-исследовательскими институтами и промышленными предприятиями, прежде всего, в части обмена научной информацией, решения вопросов кадрового и материально-технического обеспечения научно-исследовательского процесса. Особую актуальность приобретает подготовка учебной литературы по нанотехнологической тематике.

В предлагаемом учебном пособии впервые предпринята попытка наиболее полно обобщить и систематизировать многочисленные фундаментальные и прикладные знания по разнообразным наноматериалам и нанотехнологиям.

В первых главах книги дается общая характеристика наноматериалов, рассматриваются основные методы их исследования и технологии получения. В последующих главах описываются структура и свойства различных видов наноматериалов, области их применения, а также особенности получения.

Монография предназначена для специалистов, работающих в области физики конденсированного состояния, химии, электроники, а также преподавателей и аспирантов естественнонаучных и технических факультетов высших учебных заведений.

Книга подготовлена коллективом авторов, специализирующихся в различных областях науки и техники, связанных с исследованием, получением и применением наноматериалов, в составе: доктора физико-математических наук, профессора В.М. Анищика, доктора технических наук, профессора В.Е. Борисенко, доктора технических наук, профессора С.А. Жданка, доктора физико-математических наук, профессора Н.К. Толочко и доктора физико-математических наук, профессора В.М. Федосюка.

Вклад соавторов в работу над книгой выразился следующим образом: гл. 1 – Н.К. Толочко; гл. 2 – В.М. Анищик, Н.К. Толочко; гл. 3 – В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко; гл. 4 – Н.К. Толочко; гл. 5 – С.А. Жданок, Н.К. Толочко; гл. 6 –

Н.К. Толочко; гл. 7 – В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко; гл. 8 – В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк; гл. 9 – Н.К. Толочко. Кроме того, все соавторы участвовали в обсуждении концептуальных вопросов подготовки учебного пособия, связанных с общей схемой его построения и содержанием в целом.

Глава 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

1.1. Основные понятия и определения

Быстрые темпы развития исследований и разработок в области наномира и связанный с этим все возрастающий поток новых научных и технологических знаний требуют корректировки и уточнения соответствующего понятийного аппарата, который на сегодняшний день находится в стадии становления. Основные термины наномира собраны и обобщены в энциклопедическом формате в книге V. E. Borisenko, S. Ossicini, *What is What in the Nanoworld* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004), 335 р. Следует, однако, заметить, что довольно часто эти термины даются разными авторами в различных трактовках и вызывают неоднозначное восприятие, что объясняется наличием двух подходов к их рассмотрению. Согласно первому подходу объекты наномира рассматриваются с учетом только лишь их наноразмерных параметров, для которых устанавливаются условные границы возможных изменений. Согласно второму подходу объекты наномира характеризуются особыми свойствами, которые проявляются в силу присущих им наноразмеров.

Приставка «нано» в терминах наномира означает изменение масштаба в 10^9 (миллиард) раз: 1 нм (1 нанометр) = 10^{-9} м, что составляет одну миллионную миллиметра. В табл. 1 приведены в качестве примера размеры некоторых естественных и искусственных объектов в диапазоне размеров от 10 м до 1 А ($1\text{ А} = 10^{-10}$ м, т.е. 1 ангстрем в 10 раз меньше нанометра и соответствует диаметру самого маленького из атомов – атома водорода).

Принято считать, что к объектам наномира относятся такие объекты, характерные размеры которых лежат в пределах от 1 до 100 нм. Вообще говоря, такое размерное ограничение является довольно условным. Главная особенность нанообъектов состоит в том, что в силу их малости в них проявляются особые свойства. Во многих случаях эти особые свойства могут проявляться и тогда, когда размеры нанообъектов превышают условно установленный предел в 100 нм.

Таким образом, приставка «нано» – скорее обобщенное отражение объектов исследований, прогнозируемых явлений, эффектов и способов их описания, чем просто характеристика протяженности базового структурного элемента.

Таблица 1.1.

Место нанобъектов в окружающем нас мире (согласно [1])

Размерная область	Характерный размер	Объект
МАКРОМИР	10 м	Кит
	1 м	Человек
	10 см = 10^{-3} м	Птичье гнездо
	1 см = 10^{-2} м	Таракан
	1 мм = 10^{-3} м	Муравей, песчинка
МИКРОМИР	100 мкм = 10^{-4} м	Толщина листа бумаги, яйцеклетка, амеба
	10 мкм = 10^{-5} м	Толщина человеческого волоса, биоклетка
	1 мкм = 10^{-6} м	Эритроцит крови, кишечная палочка
НАНОМИР	100 нм = 10^{-7} м	Минимальный размер компонентов БИС
	10 нм = 10^{-8} м	Вирус
	1 нм = 10^{-9} м	Белковая молекула, диаметр спирали ДНК

Как видно в табл. 1.1, в соответствии с указанным размерным ограничением нанобъектов верхняя граница наноразмерной области соответствует минимальным компонентам в больших интегральных схемах (БИС), широко применяемых в электронной технике. С другой стороны, многие вирусы имеют размер около 10 нм, а характерный размер белковых молекул составляет около 1 нм (например, радиус знаменитой двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм).

Пожалуй, одним из наиболее распространенных терминов наномира является термин «наноматериалы».

Вообще говоря, понятие «материалы» тесно связано с понятием «вещество». Материалы – это такие вещества, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач. Вещества являются одним из видов материи (наряду с полями). Основные характеристики веществ – структура и свойства. Структура веществ – это совокупность составляющих их элементов, обладающих устойчивыми взаимосвязями, обеспечивающими их целостность и сохранение их свойств. Свойства веществ – это их качественные или количественные признаки, которые отражают индивидуальность каждого из них или, наоборот, общность с другими веществами и проявляются при сравнении разных веществ.

Все вещества, в конечном счете, состоят из элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов и др.), обладающих не равной нулю массой покоя, т.е. массой, отнесенной к некоторой системе отсчета, в которой эти частицы являются неподвижными. Естественные науки (физика, химия, биология) изучают главным образом вещества, организованные в атомы и молекулы. Атом – это электрически нейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра, образованного нуклидами (протонами и нейтронами), и отрицательно заряженной оболочки, образованной электронами. Атом является наименьшей частицей химического элемента, представляющего собой совокупность нуклидов и электронов, характеризующуюся определенным порядковым номером, который численно равен модулю заряда нуклидов и однозначно определяет химическую индивидуальность элемента и его положение в Периодической системе химических элементов. Все многообразие веществ обусловлено различными сочетаниями атомов между собой. Связываясь друг с другом, атомы одного или разных химических элементов образуют более сложные частицы – молекулы. Число атомов, входящих в состав молекул, колеблется в очень широких пределах: от двух (например, молекула водорода) до нескольких сотен и тысяч (например, молекулы полимеров).

Вещества могут находиться в различных агрегатных состояниях: плазменном, газообразном, жидком и твердом. По своему происхождению вещества бывают как природными, так и синтетическими. Они могут обладать различными физическими, химическими или биологическими свойствами, которые зависят от их структуры.

Главное отличие материалов от веществ заключается в том, что материалы характеризуются функциональными свойствами, определяющими области их практического применения. Материалы служат для осуществления производственной деятельности либо иной деятельности, например, связанной с решением проблем охраны здоровья или окружающей среды. На практике наибольшее распространение находят твердотельные материалы, обычно представляющие собой специально приготовленные образцы, которые обладают определенными конструктивными признаками, а именно: конфигурационными и размерными параметрами.

К наноматериалам относятся такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться как к образцу материала в целом, так и к его структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами является непосредственно образцы материалов, во

втором – их структурные элементы. Наноматериалы, также как и обычные материалы, могут находиться в различных агрегатных состояниях. На практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы.

Наиболее характерными особенностями наноматериалов являются:

- появление нетрадиционных видов симметрии структуры и особых видов сопряжения границ раздела фаз;
- ведущая роль процессов самоорганизации в структурообразовании, доминирующих над процессами искусственного упорядочения;
- высокая полевая активность и каталитическая избирательность поверхности наночастиц и их ансамблей;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и наличием синергетических признаков.

К числу основных причин проявления вышеуказанных особенностей наноматериалов и наносистем относятся: высокая удельная поверхность и связанная с ней высокая энергетическая активность наночастиц; повышенная роль размерных эффектов, которая проявляется как в индивидуальных наночастицах, так и в их ансамблях – из-за значительной площади границ раздела. Все это находит свое отражение в механизмах упорядочения наночастиц, свойствах наночастиц и их ансамблей, в закономерностях различных процессов.

С понятием «наноматериалы» тесно связано понятие «наносистемы».

В самом общем случае под системами понимаются определенным образом упорядоченные элементы, которые могут быть как материальными объектами, так и нематериальными, т.е. абстрактными (например, Периодическая система химических элементов представляет собой совокупность символов химических элементов, расположенных в определенном порядке, обычно, в форме таблицы, в соответствии с их атомными номерами). В свою очередь, системы, образованные материальными объектами, могут подразделяться на различные виды в зависимости от характеризующих их признаков. Так, предметом изучения в физике, химии и биологии являются системы, представляющие собой совокупность материальных объектов, характеризующихся соответственно физическими, химическими или биологическими свойствами, а также взаимосвязями соответственно физической, химической или биологической природы. Например, в физике это – квантово-механические системы, т.е. нуклидо-электронные системы, дискретные зна-

чения энергии которых определяются набором квантовых чисел, в химии – системы химических реагентов, в биологии – системы биокomпонентов, образующих органы растений и животных и участвующих в их жизнеобеспечении.

В практической деятельности особо важную роль играют функциональные системы, т.е. такие системы материальных объектов, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач и, соответственно, обладают функциональными свойствами, определяющими области их практического применения. Функциональные системы изготавливаются на основе различных материалов, которые подразделяются на сырье (материалы, ранее не подвергавшиеся переработке), и полуфабрикаты (материалы, подвергнутые предварительной, частичной переработке). Также как образцы материалов, функциональные системы обладают конструктивными признаками, отличаясь при этом более высокой конструктивной сложностью. Обычно они представляют собой устройства, конструкция которых определяется конфигурацией, размерами, пространственным расположением и взаимосвязью составляющих их компонентов.

Функциональные наносистемы подобно наноматериалам характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. Свойства функциональных наносистем, также как и свойства наноматериалов, могут проявляться весьма необычным образом в силу присущего им нанометрового масштаба размеров. На практике наибольшее распространение находят твердотельные функциональные наносистемы.

Развитие наноматериалов происходит в тесной взаимосвязи с развитием нанотехнологий, которые представляют собой совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также оперировать ими, т.е. применять их по тому или иному назначению. Таким образом, нанотехнологии в общем случае обеспечивают решение следующих трех взаимосвязанных задач:

- 1) получение наноматериалов с заданной структурой и свойствами,
- 2) применение наноматериалов по определенному назначению с учетом их структуры и свойств,
- 3) контроль (исследование) структуры и свойств наноматериалов как в ходе их получения, так и в ходе их применения.

Научным фундаментом для развития наноматериалов и технологии их получения является нанонаука – систематизированное знание закономерностей и механизмов поведения вещества в нанометровом масштабе размеров.

На сегодняшний день термин «нанонаука» не имеет достаточно точного определения. Это объясняется тем, что процесс становления нанонауки шел постепенно, в ходе развития и слияния целого ряда различных научных направлений, и до настоящего времени этот процесс еще далек от своего завершения. Нанонаука основывается на физике, химии и биологии, прежде всего, на тех разделах этих научных дисциплин, в которых изучаются объекты, состоящие из счетного числа атомов или молекул, т.е. такие объекты, в которых в значительной степени проявляется сильная зависимость свойств от размеров, дискретная атомно-молекулярная структура вещества, квантовые закономерности его поведения.

Так как на практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы, то, соответственно, важнейшим научным базисом для их развития является теория твердого тела.

1.2. Разновидности наноматериалов

Наноматериалы имеют ряд структурных особенностей, которые обусловлены наличием параметров, которые могут относиться к структуре как в целом, так и к ее отдельным элементам. В свою очередь, структурные особенности наноматериалов находят свое отражение в необычном проявлении их свойств. Поскольку наноматериалы лежат в основе создания наносистем, то свойства наносистем в значительной степени зависят от свойств наноматериалов.

Существуют различные виды наноматериалов, каждый из которых характеризуется присущей ему спецификой структуры, и как следствие, свойств. Особенности наноматериалов и создаваемых на их основе наносистем проявляются, прежде всего, в размерных эффектах, среди которых особое место занимают квантовые эффекты.

Наноматериалы подразделяются по степени структурной сложности на наночастицы и наноструктурные материалы (рис. 1.1).

Наночастицы представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул.



Рис. 1.1. Классификация наноматериалов по структурным признакам

К наночастицам относятся:

- нанокластеры, среди которых различают упорядоченные нанокластеры, характеризующиеся наличием определенного порядка в расположении атомов или молекул и сильными химическими связями, и неупорядоченные нанокластеры, характеризующиеся, соответственно, отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями;
- нанокристаллы (кристаллические наночастицы), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно массивным кристаллам (макрокристаллам).
- фуллерены, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде сфероподобного каркаса;
- нанотрубки, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих структуру в виде цилиндрического каркаса, закрытого с торцов каркасными куполами;

- супермолекулы, состоящие из «молекулы-хозяина» с пространственной структурой, в полости которого содержится «молекула-гость»;
- биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы, характеризующиеся полимерным строением (ДНК, белки);
- мицеллы, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, образующих сфероподобную структуру;
- липосомы, состоящие из молекул особых органических соединений – фосфолипидов, образующих сфероподобную структуру.

Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц. В таких материалах наночастицы играют роль структурных элементов. Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии.

Консолидированные наноматериалы – это компактные твердофазные материалы, состоящие из наночастиц, которые имеют фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связаны непосредственно друг с другом.

К консолидированным наноматериалам относятся:

- нанокристаллические материалы, состоящие из нанокристаллов, которые обычно называют нанозернами, или нанокристаллитами;
- фуллериты, состоящие из фуллеренов;
- фотонные кристаллы, состоящие из пространственно упорядоченных элементов, которые сравнимы по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны;
- слоистые нанокомпозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины.
- матричные нанокомпозиты, состоящие из твердофазной основы – матрицы, в объеме которой распределены наночастицы (или нанопроволоки);
- нанопористые материалы, характеризующиеся наличием нанопор;
- наноаэрогели, содержащие прослойки наноразмерной толщины, разделяющие поры.

Нанодисперсии представляют собой дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой.

К нанодисперсиям относятся указанные выше матричные нанокомпозиты и нанопористые материалы, а также:

- нанопорошки, состоящие из соприкасающихся друг с другом наночастиц;

- наносuspensions, состоящие из наночастиц, свободно распределенных в объеме жидкости;
- наноэмульсии, состоящие из наночапель жидкости, свободно распределенных в объеме другой жидкости;
- наноаэрозоли, состоящие из наночастиц или наночапель, свободно распределенных в объеме газообразной среды.

Особой разновидностью наноструктурных материалов являются биомолекулярные комплексы, которые, так же как и биомолекулы, имеют биологическую природу.

Довольно часто образцы различных наноструктурных материалов являются объемными (массивными), т.е. характеризуются микро- или макроразмерами, в то время как составляющие их структурные элементы являются наноразмерными.

В разных наноматериалах могут иметь место те или иные особенности проявления эффектов, связанных с малыми размерами составляющих их структур.

Так в нанокристаллических и нанопористых материалах резко увеличивается удельная поверхность, т.е. доля атомов, находящихся в тонком (~ 1 нм) приповерхностном слое. Это приводит к повышению реакционной способности нанокристаллов, поскольку атомы, находящиеся на поверхности, имеют ненасыщенные связи в отличие от атомов в объеме, которые связаны с окружающими их атомами. Изменение соотношения атомов на поверхности и в объеме также может привести к атомной реконструкции, в частности, к изменению порядка расположения атомов, межатомных расстояний, периодов кристаллической решетки. Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов предопределяет соответствующую зависимость температуры плавления, которая для нанокристаллов становится меньше, чем для макрокристаллов. В целом в нанокристаллах наблюдается заметное изменение тепловых свойств, что связано с изменением характера тепловых колебаний атомов.

В ферромагнитных наночастицах при уменьшении размера ниже некоторого критического значения становится энергетически невыгодным разбиение на домены. В результате наночастицы превращаются из полидоменных в однодоменные, приобретая при этом особые магнитные свойства, выражающиеся в суперпарамагнетизме.

Весьма необычными свойствами в силу специфики своей структуры характеризуются фуллерены и нанотрубки, а также молекулярные и биомоле-

кулярные комплексы, функционирование которых подчиняется соответственно законам молекулярной химии и биологии.

Особенности структуры и свойств индивидуальных наночастиц накладывают определенный отпечаток на структуру и свойства образуемых на их основе консолидированных наноматериалов и нанодисперсий. Типичным тому примером являются нанокристаллические материалы, которые характеризуются пониженной долей зерен и, соответственно, повышенной долей межзеренных границ в объеме материала. Одновременно в них происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и межзеренных границ. В результате в нанокристаллических материалах существенно изменяются механические свойства. При определенных условиях эти материалы могут обладать сверхтвердостью или сверхпластичностью.

В практическом отношении особый интерес представляют электронные свойства наноструктур, обусловленные квантовыми эффектами.

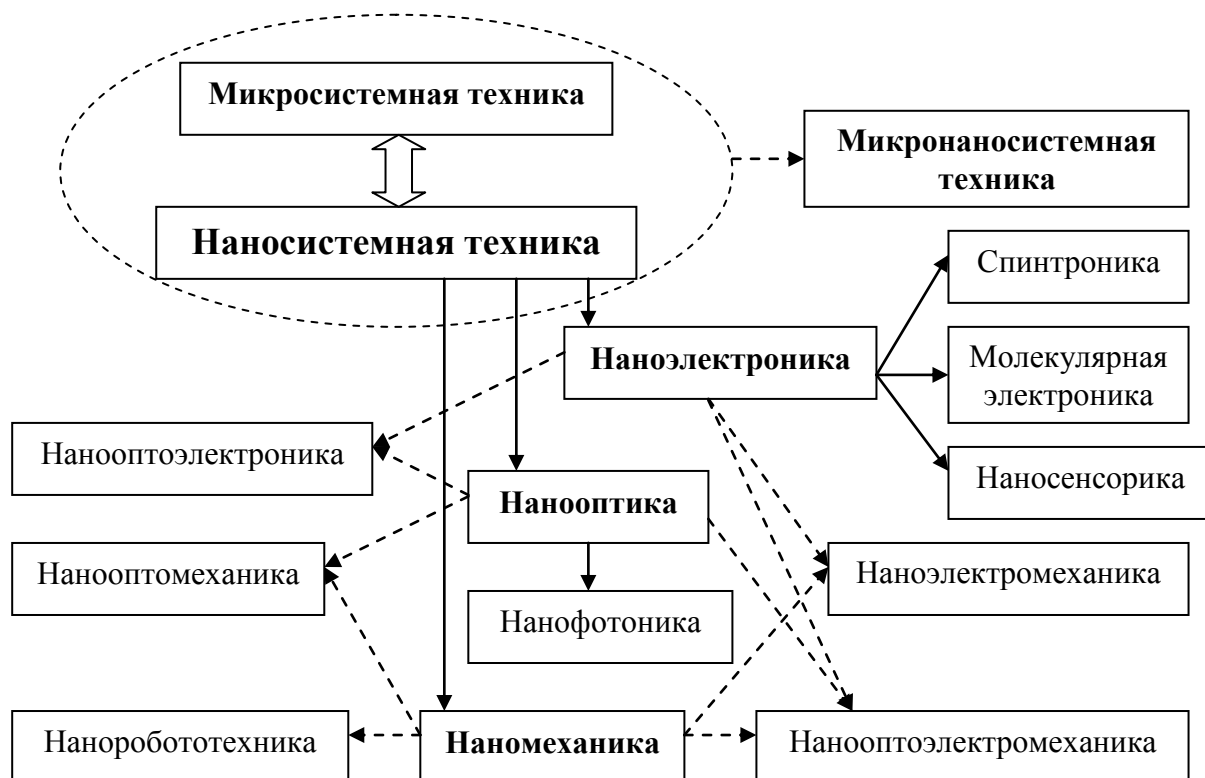


Рис. 1.2. Классификация видов наносистемной техники по функциональному назначению

Наноматериалы служат основой для создания наносистем различного функционального назначения, которые подразделяются по принципу действия на электронные, оптические и механические – рис. 1.2. Действие элек-

тронных наносистем основано на преобразовании электрических сигналов, оптических – на преобразовании оптических (световых) сигналов в электрические и наоборот, механических – на преобразовании механического движения.

Совокупности наносистем определенных типов образуют соответствующие отрасли наносистемной техники – наноэлектронику, нанооптику и наномеханику. Развитие различных типов наносистем идет в тесной взаимосвязи, что приводит к созданию более сложных по конструкции, интегрированных наносистем, таких как нанооптоэлектронные, наноэлектромеханические, нанооптомеханические и нанооптоэлектромеханические системы.

Создание наносистем является дальнейшим шагом на пути развития соответствующих микросистем. Обычно на практике наносистемы встраиваются в различные микросистемы, формируя тем самым перспективное направление современной системной техники – микронаносистемную технику.

1.3. Фундаментальные электронные явления в наноструктурах

Три группы фундаментальных явлений определяют поведение подвижных носителей заряда (электронов и дырок) в наноразмерных структурах [2]. Это квантовое ограничение, баллистический транспорт и квантовая интерференция, туннелирование, которые по своему происхождению представляют собой типичные квантово-механические явления.

1.3.1. Квантовое ограничение

Квантовое ограничение имеет место в том случае, когда свободное движение электронов, по крайней мере, в одном из направлений оказывается ограниченным потенциальными барьерами, образующимися в наноструктуре, в которой эти электроны находятся. Оно вносит новые закономерности в спектр разрешенных энергетических состояний и перенос носителей заряда через наноструктуру.

Свободный электрон, движущийся в трехмерной системе, имеет кинетическую энергию, величина которой в соответствии с пространственными компонентами его импульса p_x , p_y , p_z составляет

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

или в волновом представлении

$$E = \frac{\hbar}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.1)$$

где m (также обозначаемое как m^*) – эффективная масса электрона, которая в твердых телах обычно меньше, чем масса покоя электрона m_0 ; $\hbar$ – редуцированная постоянная Планка ($\hbar = h/2\pi$); k_x, k_y, k_z – пространственные компоненты волнового вектора.

В наноструктуре свободное движение электрона ограничено, по крайней

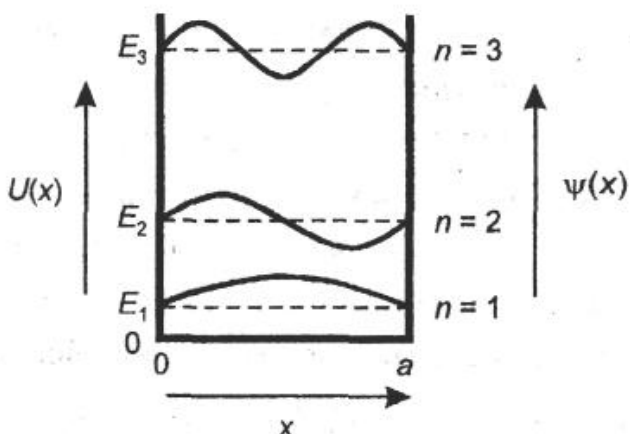


Рис. 1.3. Потенциальная яма и волновые функции электронов в ней [1]

мере, в одном направлении. В данном направлении, пусть это будет направление вдоль оси x , силы, удерживающие электрон, могут быть представлены бесконечно глубокой потенциальной ямой, как это показано на рис. 1.3. При геометрической ширине ямы a вдоль x электрон имеет нулевую потенциальную энергию в области $0 < x < a$. Бесконечно высокий потенциальный барьер предотвращает нахождение

электрона за границами этой области.

Таким образом, волновая функция, соответствующая электрону, должна обращаться в нуль на границах потенциальной ямы, т. е. при $x = 0$ и $x = a$. Лишь ограниченный набор волновых функций отвечает такому условию. Это стоячие волны с длиной волны λ , определяемой соотношением

$$\lambda_n = 2a/n, \quad (1.2)$$

где $n = 1, 2, \dots$

Соответствующие разрешенные значения волнового вектора дискретны и имеют величину

$$k_n = 2\pi/\lambda_n = n\pi/a. \quad (1.3)$$

В результате разрешенные энергетические состояния электрона в яме оказываются тоже дискретными. Спектр этих состояний описывается как

$$E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}. \quad (1.4)$$

Целое n является квантовым числом, обозначающим квантовое состояние. Из (1.4) видно, что электрон, помещенный в ограниченную область про-

странства, может занимать только дискретные энергетические уровни. Самое низкое состояние имеет энергию

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}, \quad (1.5)$$

которая всегда больше нуля. Ненулевая минимальная энергия отличает квантово-механическую систему от классической механической системы, для которой энергия частицы, находящейся на дне потенциальной ямы, тождественно равна нулю. Кроме того, разрешенные значения энергии для электрона оказываются квантованными пропорционально n^2 .

Для того чтобы удовлетворять принципу неопределенности $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$ (в нашем случае $\Delta x = a$), электрон должен иметь неопределенность своего момента $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2a$. Это соответствует минимальному изменению энергии $\Delta E = (\Delta p)^2/2m = \hbar^2/8ma^2$, которое с точностью до сомножителя $\pi^2/4$ соответствует приведенному выражению для E_1 . Таким образом, и принцип неопределенности приводит к выводу о ненулевом значении минимальной энергии электрона, замкнутого в потенциальной яме.

Конечное (ненулевое) минимальное значение энергии электронов и дискретность разрешенных энергетических состояний для них в наноструктуре, возникающие как следствие квантово-волнового поведения электрона в замкнутом пространстве, называют эффектом квантового ограничения. Он характерен как для электронов, так и для дырок.

В твердых телах квантовое ограничение может быть реализовано в трех пространственных направлениях. Количество направлений в твердотельной структуре, в которых эффект квантового ограничения отсутствует, используется в качестве критерия для классификации элементарных наноструктур по трем группам. Это – квантовые пленки, квантовые проволоки и квантовые точки, схематично показанные на рис. 1.4.

Квантовые пленки – это двумерные (2D) структуры, в которых квантовое ограничение действует только в одном направлении – по толщине пленки (направление z на рис. 1.4). Носители заряда в квантовых пленках свободно двигаются в плоскости $xу$. Их общая энергия складывается из квантованных значений, определяемых эффектом квантового ограничения в направлении z , и монотонных кинетических компонентов в направлениях x и y :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m}. \quad (1.6)$$

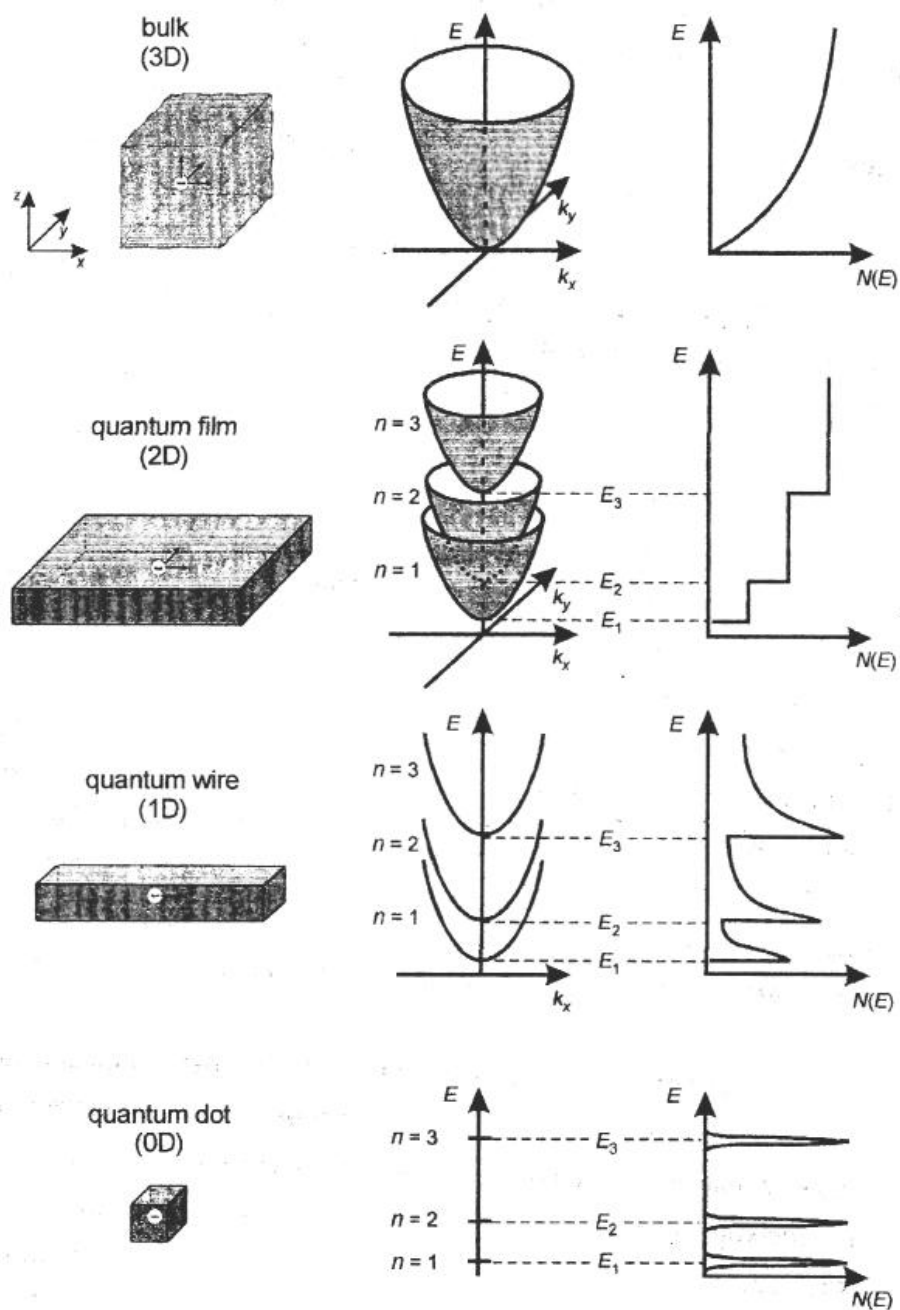


Рис. 1.4. Элементарные наноструктуры, их энергетические диаграммы $E(k)$ и плотности состояния $N(E)$ в сравнении с трехмерной структурой [2]

В k -пространстве энергетическая диаграмма квантовой пленки представляет собой семейство параболических зон, которые, перекрываясь, образуют подзоны. Минимальная энергия, которую электрон может занимать в n -й подзоне, не осуществляя движения в плоскости пленки, задается соотношением (1.4). Плотность электронных состояний в квантовой пленке в зависимости от энергии имеет ступенчатый вид, который заменяет типичную параболическую зависимость для свободных электронов в трехмерных (3D)

структурах. Электроны в квантовых пленках обычно называют двумерным электронным газом.

Квантовые проволоки (иначе называемые квантовыми нитями или квантовыми шнурами) – это одномерные (1D) структуры, в которых квантовое ограничение действует в двух направлениях. Соответственно, носители заряда могут свободно двигаться в квантовой проволоке только в одном направлении – вдоль оси проволоки. Таким образом, кинетическая составляющая только вдоль одного направления и квантованные значения энергии вносят вклад в общую энергию носителя заряда. Как следствие этого, плотность состояний имеет зависимость от энергии вида $E^{1/2}$ для каждой дискретной пары состояний в направлении квантового ограничения.

Квантовые точки – это нуль-мерные (0D) структуры, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех направлениях. Энергетические состояния при этом оказываются также квантованными во всех трех направлениях, а плотность состояний представляет собой серию острых пиков, наподобие того, как это имеет место у атомов. Благодаря такому сходству с атомами квантовые точки иногда называют искусственными атомами.

Квантовые пленки, квантовые проволоки и квантовые точки являются элементарными низкоразмерными наноструктурами, которые следует рассматривать в определенном смысле как идеализированные объекты, представляющие фундаментальные следствия проявления эффекта квантового ограничения. Очевидно, что наноструктуры, имеющие практический интерес, должны располагаться на какой-либо подложке и иметь контакт с другими структурами и функциональными элементами. Более того, приборные применения требуют комбинации элементарных структур. Вместе с этим, несмотря на значительное расширение гаммы квантово-механических эффектов, проявляющихся в сложных комбинированных структурах, отмеченные закономерности квантового ограничения остаются доминирующими.

1.3.2. Баллистический транспорт носителей заряда

Баллистический транспорт в наноструктурах заключается в переносе электронов без рассеяния. В противоположность этому в макроструктурах электроны могут подвергаться весьма существенному рассеянию на колебаниях кристаллической решетки, на структурных дефектах либо на границе раздела фаз, а также при взаимных столкновениях.

Электрон, сталкивающийся с другим электроном или испытывающий рассеяние на колебаниях решетки, на дефектах либо на границе раздела, неизбежно изменяет свое энергетическое состояние. Среднее расстояние, которое электрон проходит между двумя ближайшими актами рассеяния, называют средней длиной свободного пробега.

В макроскопических системах средняя длина свободного пробега электронов всегда намного меньше размера этих систем. Для них справедливы следующие допущения: 1) процессы рассеяния носителей заряда локальны, т. е. происходят в определенных точках пространства; 2) рассеяние непрерывно во времени; 3) и рассеяние, и поля, инициирующие движение носителей заряда, малы настолько, что оба эти фактора вызывают независимые отклонения в равновесии всей системы; 4) масштаб времени для наблюдения за системой выбран таким образом, что регистрируются только события, которые являются медленными по отношению к среднему времени между двумя ближайшими актами рассеяния. Такие допущения позволяют использовать кинетическое уравнение Больцмана для описания транспорта носителей заряда в макроскопических системах.

В наноструктурах условия для транспорта носителей заряда существенно отличаются от таковых в макросистемах. В структурах с размером менее длины свободного пробега носителей перенос носителей заряда происходит без их рассеяния. Такой перенос называют баллистическим транспортом. При этом допущения, позволяющие описывать транспорт носителей заряда с использованием кинетического уравнения Больцмана, теряют свою силу. Основные эффекты, относящиеся к баллистическому транспорту, зависят от соотношения между размерами структуры, в которой рассматривается перенос носителей заряда, и характерными длинами свободного пробега. Ключевыми являются длины свободного пробега, характеризующие упругое и неупругое рассеяние носителей заряда.

Средняя длина свободного пробега при упругом рассеянии – это среднее расстояние, которое проходит носитель заряда между двумя ближайшими актами упругого рассеяния. Она определяется скоростью Ферми $v_F = (2E_F/m)^{1/2}$ (где E_F – энергия Ферми) и временем рассеяния $\tau_{sc} = Dd/v_F^2$ (где D – коэффициент диффузии носителей и d – размерность структуры) как $l_e = v_F\tau_{sc}$, когда электронная система вырождена при низкой температуре.

Средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии – это расстояние, на протяжении которого электронная волна изменяет свою фазу вследствие рассеяния. Численно это $l_{in} = v_F\tau_\varphi$ где τ_φ – время релаксации фазы

(или энергии). Имеется другой параметр, характеризующий неупругое рассеяние носителей заряда. Длина фазовой когерентности $l_\phi = (D\tau_\phi)^{1/2}$ – это расстояние, на протяжении которого электронная волна сохраняет свою фазу, или, как еще говорят, подвижный носитель сохраняет свою фазовую память. Следует иметь в виду, что средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии и длина фазовой когерентности представляют собой различные характеристики. Длина фазовой когерентности меньше, чем средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии. Оба приведенных характеристических параметра важны при анализе условий фазовой интерференции электронных волн.

В твердых телах средняя длина свободного пробега для неупругого рассеяния больше, чем для упругого. Транспорт носителей заряда в структурах с размером между этими двумя характеристиками происходит квазибаллистически, т. е. со слабым рассеянием.

Одной из важных размерных характеристик для наноструктур является длина волны Ферми $\lambda_F = 2\pi/k_F$, где k_F – волновой вектор, соответствующий энергии Ферми. При температуре абсолютного нуля электроны находятся в состояниях, определяемых соотношением $|\mathbf{k}| < k_F$, что эквивалентно электронным волнам с длиной волны $\lambda > \lambda_F$.

Сравнивая размер наноструктуры со средней длиной свободного пробега электронов и длиной волны Ферми, характеризующих материал, из которого данная структура изготовлена, можно оценить основные особенности движения носителей заряда в этой наноструктуре. В металлах средняя длина свободного пробега электронов даже при низких температурах обычно не превышает 10 нм. Эта величина сравнима или меньше размеров типичных наноструктур. Вследствие этого баллистический транспорт в металлических наноструктурах реализуется с трудом. Более того, длина волны Ферми в них тоже очень мала – 0,1-0,2 нм. В результате квантование энергетических уровней в металлах не является существенным фактором, за исключением очень низких температур, когда расстояние между двумя соседними энергетическими уровнями становится сравнимым с тепловой энергией ($k_B T$). Поэтому наиболее существенное разделение энергетических уровней в квантовых точках из металлов связано с кулоновским взаимодействием.

Транспорт носителей заряда в полупроводниках характеризуется средней длиной свободного пробега электронов, которая может достигать до нескольких микрометров. Баллистический транспорт довольно легко реализуется в наноструктурах из полупроводников. Так, при комнатной температуре

средняя длина свободного пробега электронов при неупругом рассеянии достигает 50-100 нм в Si и около 120 нм в GaAs. Более того, длина волн Ферми в полупроводниках достигает 30-50 нм. Когда размер структур становится сравнимым с этими величинами, квантование энергии, связанное с эффектом квантового ограничения, становится существенным фактором, определяющим электронные свойства и транспорт носителей заряда в них.

Идеальный баллистический транспорт носителей заряда в наноструктурах характеризуется универсальной баллистической проводимостью, которая

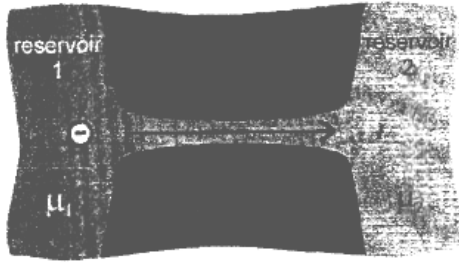


Рис. 1.5. Два резервуара с электронами, соединенные совершенным проводящим каналом [2]

не зависит от материала и определяется лишь фундаментальными константами. Наиболее простым прибором для иллюстрации этого является проводник с двумя контактами. Такой проводник схематически показан на рис. 1.5, где сужение между двумя резервуарами с электронами действует как проводящая квантовая проволока. Предполагается, что в этом канале нет никаких неоднородностей, приводящих к рассеянию носителей. Кроме того, полагается, что связь

этого совершенного проводящего канала с резервуарами для электронов осуществляется посредством безотражательных проводников, что предполагает неизбежное попадание в резервуар всех электронов, вышедших из канала.

Будем считать, что вся структура находится при температуре абсолютного нуля и резервуары заполнены электронами до уровней, характеризующихся электрохимическими потенциалами μ_1 и μ_2 , причем $\mu_1 > \mu_2$. Если электронные состояния между μ_1 и μ_2 полностью заняты, между резервуарами протекает ток

$$I = (\mu_1 - \mu_2)ev(dn/d\mu), \quad (1.7)$$

где e – заряд электрона; v – составляющая скорости электронов на поверхности Ферми вдоль оси канала; $dn/d\mu$ – плотность электронных состояний в канале с учетом вырождения по спину. В квантовом шнуре $dn/d\mu = 1/\pi\hbar v$. Подставляя $(\mu_1 - \mu_2) = e(V_1 - V_2)$, где V_1 и V_2 – электрические потенциалы, вызывающие разность электрохимических потенциалов в резервуарах, проводимость квантового шнура получаем в виде

$$G = I/(V_1 - V_2) = e^2/\pi\hbar = 2e^2/h. \quad (1.8)$$

Это проводимость идеального одномерного проводника, который функционирует в баллистическом режиме. Она определяется только фундаментальными константами – зарядом электрона и постоянной Планка. Величину $e^2/h = 38,740$ мкСм называют единицей квантовой проводимости. Соответствующее сопротивление $h/e^2 = 25812,807$ Ом.

Приведенные рассуждения могут быть обобщены на случай, когда проводящий канал имеет более одного энергетического состояния ниже уровня Ферми. Для канала с N разрешенными состояниями, или, что то же самое, с N передающими модами, получаем

$$G = N(2e^2/h). \quad (1.9)$$

Проводимость канала с переменным числом передающих мод должна квантоваться в единицах $2e^2/h$. Это наблюдается в квантовых точечных контактах, которые представляют собой узкие двумерные каналы, соединяющие широкие резервуары с электронами.

Как только движение электрона становится когерентным, в том смысле, что электрон проходит через всю структуру без рассеяния, его волновая функция будет сохранять определенную фазу. При этом электрон способен продемонстрировать разнообразные интерференционные эффекты.

Рассмотрим интерференцию двух волн, представленных волновыми функциями в общем виде $\psi = A \exp(i\varphi)$. Когда две таких волны складываются, вероятность появления новой волны определяется соотношением [2]

$$W = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 4|A_1 A_2|^2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1.10)$$

Эта вероятность может изменяться в пределах от суммы амплитуд двух взаимодействующих волн до их разности, в зависимости от соотношения их фаз (φ_1 и φ_2). В отличие от наноструктур для макроскопических систем не важно сохранять какую-либо информацию относительно фаз взаимодействующих электронных волн, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, их размеры больше и длины фазовой когерентности, и средней длины свободного пробега носителей заряда при неупругом рассеивании. Во-вторых, усреднение по большому количеству парных взаимодействий полностью сглаживает эффект от интерференции отдельных электронных волн, потому что все они объединяются случайным образом. Этого не происходит в наноструктурах, где усреднение сведено к минимуму, что и позволяет наблюдать квантовые интерференционные эффекты.

1.3.3. Туннельные эффекты

Туннелирование представляет собой перенос электронов через или внутрь области, ограниченной потенциальным энергетическим барьером, превышающим полную энергию электрона. Туннелирование может иметь место как в макро- (микро-), так и в наноструктурах, однако в наноструктурах оно приобретает некоторые специфические черты, которые обнаруживают себя в явлениях, известных как эффекты одноэлектронного и резонансного туннелирования.

Термин «туннелирование» относится к переносу частицы через и внутрь области, ограниченной потенциальным барьером выше полной энергии данной частицы, что невозможно с точки зрения классической механики. Это явление иллюстрирует рис. 1.6, где частица с энергией E приближается к прямоугольному барьеру высотой $U > E$ [2]. В классической механике такая частица должна просто отразиться от барьера. В квантовой механике картина иная. Квантово-механически движение частицы вблизи ступенчатого потенциального барьера описывается уравнением Шредингера, которое в одномерном случае имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x) = E\psi(x). \quad (1.11)$$

Полагая, что барьер имеет прямоугольную форму с конечной высотой U_0 , имеем

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{для } x < x_0 \\ U_0 & \text{для } x \geq x_0 \end{cases}. \quad (1.12)$$

В случае, когда $0 < E < U_0$, решением уравнения Шредингера являются волновые функции

$$\psi(x) = \begin{cases} A \exp(ik_1x) + B \exp(-ik_1x) & \text{для } x < x_0 \\ C \exp(ik_2x) + D \exp(-ik_2x) & \text{для } x \geq x_0 \end{cases}. \quad (1.13)$$

с $k_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$ и $k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}$. Поскольку и сама волновая функция $\psi(x)$, и ее производная должны быть непрерывными в пространстве, условие сшивки на границе $x = x_0$ дает соотношение между амплитудами A, B, C и D

$$A + B = C + D \text{ и } k_1(A - B) = k_2(C - D). \quad (1.14)$$

Если амплитуды волн с левой стороны барьера A и B известны, то амплитуды волн справа от барьера есть

$$\begin{aligned} C &= (1/2)(1 + k_1/k_2)A + (1/2)(1 - k_1/k_2)B, \\ D &= (1/2)(1 - k_1/k_2)A + (1/2)(1 + k_1/k_2)B, \end{aligned} \quad (1.15)$$

что дает коэффициенты пропускания (T) и отражения (R) в виде

$$T = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2} \text{ и } R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2, \text{ а их сумма } T + R = 1. \quad (1.16)$$

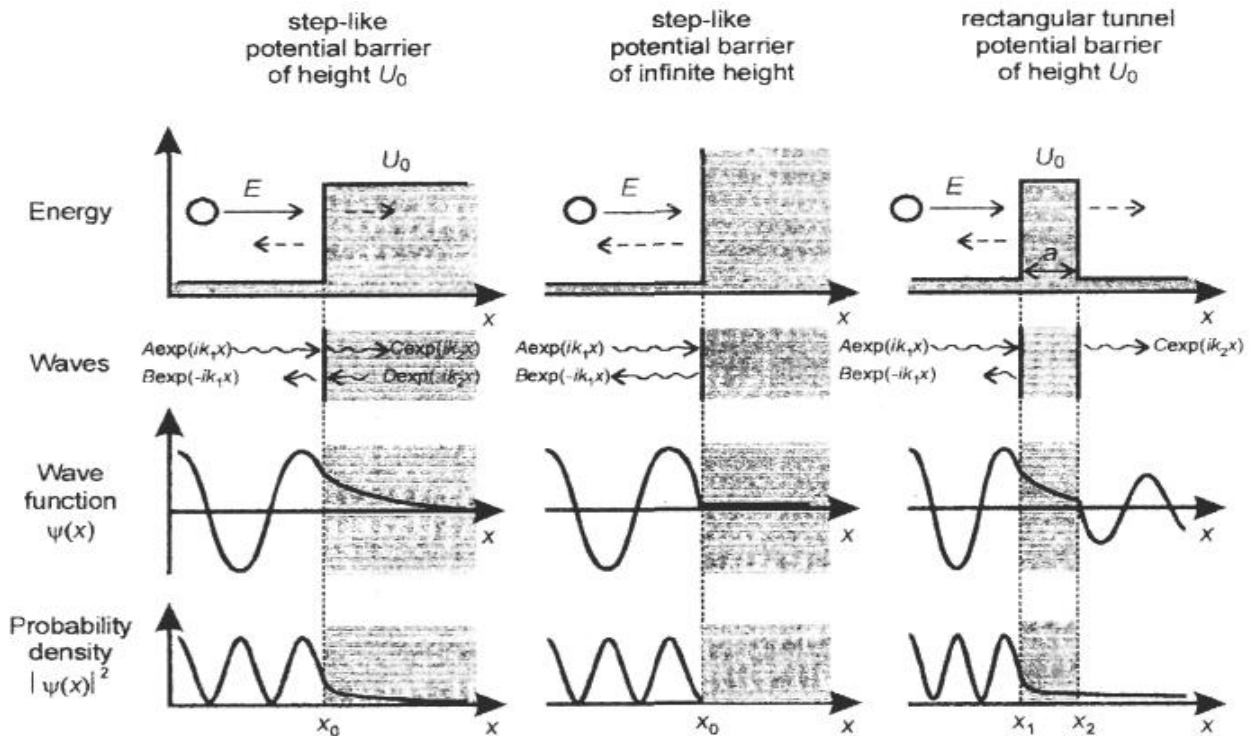


Рис.1.6. Взаимодействие квантовой частицы с полной энергией E с потенциальным барьером конечной высоты U_0 и бесконечной высоты [2]

В результате волна $A\exp(ik_1x)$, представляющая квантовую частицу с массой m и энергией E , падающая на ступенчатый потенциальный барьер высотой U_0 , отражается как волна $B\exp(-ik_1x)$. Она также проникает в область за

барьером. Это проникновение, характеризуемое коэффициентом пропускания, увеличивается по мере увеличения E и приближения к U_0 . Функция $|\psi(x)|^2$, называемая плотностью вероятности и показанная на рис. 1.6, характеризует вероятность отыскания падающей квантовой частицы. Она осциллирует перед барьером и экспоненциально затухает за ним. Если же потенциальный барьер бесконечно высок или, по крайней мере, $U_0/E \gg 1$, проникновение за барьер отсутствует. При этом коэффициент пропускания равен нулю, а коэффициент отражения равен единице. Имеет место идеальное отражение, сопровождаемое интерференцией падающей и отраженной волны с левой стороны барьера. Эта интерференция и приводит к осцилляции плотности вероятности отыскания частицы вблизи барьера. И проникновение квантовой частицы за потенциальный барьер, и осциллирующий характер вероятности ее нахождения вблизи барьера являются типичными проявлениями квантово-механических закономерностей, не имеющих аналогий в классической механике.

Мистические с точки зрения классической механики особенности возникают и при движении квантовой частицы над ступенчатым потенциальным барьером, т.е. при $E > U_0$. Классическая механика не предполагает никакого отражения частицы от барьера в этих условиях. Квантовая же механика дает коэффициент отражения, отличный от нуля. В результате длина волны, представляющей квантовую частицу, приближающуюся к барьеру, $\lambda_1 = h/(2mE)^{1/2}$, превращается в $\lambda_2 = h/[2m(E - U_0)]^{1/2}$, когда частица пересекает границу $x = x_0$ и движется над барьером.

Потенциальные барьеры ступенчатой формы важны для ограничения электронов в определенной области пространства. Однако барьеры определенной толщины, допускающие сквозное туннелирование электронов между разделенными таким барьером областями, наиболее часто используются в нанoeлектронных приборах. Рассматривая прохождение электрона через прямоугольный потенциальный барьер (см. рис. 1.6), будем полагать, что он имеет конечную высоту U_0 и толщину $a = x_2 - x_1$. Классическая частица с энергией $E < U_0$ не может пройти через такой барьер. Она будет отражена в так называемых классических точках поворота. Классическая точка поворота – это точка с координатой x на границе потенциального барьера, в которой полная энергия частицы E равна потенциальной энергии барьера $U(x)$. Скорость классической частицы в этой точке обращается в нуль, и она начинает двигаться в обратном направлении. Для прямоугольного туннельного барьера

координаты точек поворота (x_1 и x_2 на рис. 1.6), совпадают с границами барьера.

Для квантовой частицы с аналогичным энергетическим соотношением существует ненулевая вероятность обнаружить ее на противоположной стороне потенциального барьера, что называют туннельным эффектом. Важно отметить, что вероятность нахождения квантовой частицы остается постоянной за барьером и осциллирует перед ним. При этом в осциллирующей части значения вероятности в отдельных точках оказываются даже ниже, чем в области за барьером. Туннельная прозрачность симметричного прямоугольного потенциального барьера характеризуется коэффициентом пропускания в виде

$$T = \left[1 + \frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \sinh^2(ak_2) \right]^{-1}. \quad (1.17)$$

Коэффициент отражения есть $R = 1 - T$. В большинстве практически важных для электронного туннелирования случаев произведение ak_2 достаточно велико, чтобы сделать член с $\sinh^2(ak_2)$ преобладающим над 1, что позволяет получить упрощенное выражение для коэффициента пропускания

$$T = \frac{U_0^2}{4R(U_0 - E)} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}\right). \quad (1.18)$$

Существует также полезное представление прямоугольного барьера в виде δ -функции. Это происходит, когда высота барьера U_0 стремится к бесконечности, а толщина барьера a уменьшается до нуля, так что произведение $S = aU_0$ остается постоянным. Коэффициент пропускания такого барьера есть

$$T = \left(1 + \frac{2mS^2}{4\hbar^2 E} \right)^{-1} \quad (1.19)$$

Туннельная прозрачность потенциального барьера произвольной формы $U(x)$ может быть оценена с помощью выражения

$$T \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - E)} dx\right), \quad (1.20)$$

где x_1 и x_2 точки поворота, определяемые из условия $U(x_1) = U(x_2) = E$.

Рис. 1.7 качественно иллюстрирует изменение коэффициента пропускания барьеров различной формы в зависимости от отношения энергии падающего на барьер электрона E к высоте барьера U_0 .

Удивительно, что электронная волна, распространяющаяся над симметричным прямоугольным барьером, так что $E > U_0$, демонстрирует немонотонное, фактически резонансное поведение. Максимум надбарьерного переноса, соответствующий $T = 1$, имеет место только для электронов с определенными энергиями

$$E = U_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} n^2, \quad (1.21)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

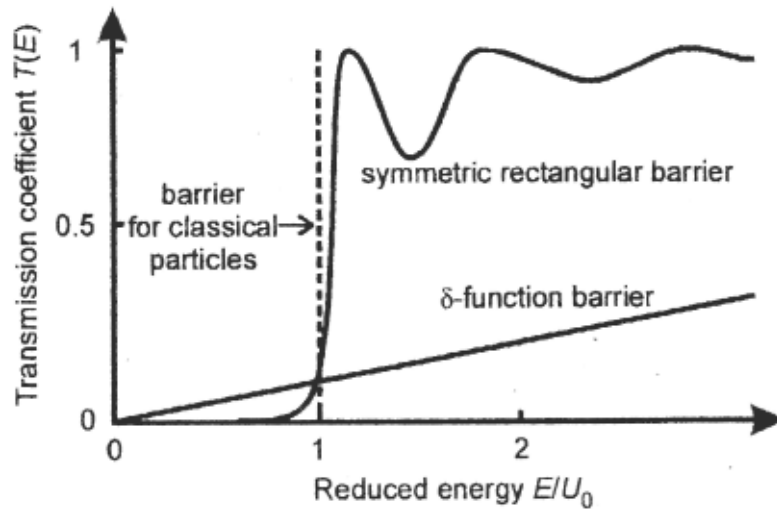


Рис. 1.7. Коэффициент переноса в функции отношения энергии электрона и высоты потенциального барьера (E/U_0) для различных форм потенциального барьера [2]

Таким образом, прямоугольный барьер не влияет на надбарьерное прохождение электронных волн только с длиной волны $\lambda = a/2, a, 2a, 4a, \dots$. При других соотношениях падающие электронные волны частично отражаются барьером. Надбарьерный резонанс имеет место и в других системах, например при распространении микроволн.

Электронное туннелирование является достаточно общим явлением для твердотельных структур. При этом в наноструктурах это явление приобретает специфические особенности, отличающие его от эффектов в объемных системах. Одна из таких особенностей связана с дискретной природой пере-

носимого электронами заряда и обнаруживает себя в явлении, которое известно как эффект одноэлектронного туннелирования. Другая особенность определяется дискретностью энергетических состояний в полупроводниковой наноструктуре, связанной с эффектом квантового ограничения. Туннельный перенос носителей заряда через барьер с дискретного уровня в эмиттирующей области на энергетически эквивалентный ему уровень в коллекторной области происходит с сохранением энергии и момента электрона. Такое совпадение уровней приводит к резонансному возрастанию туннельного тока, известному как эффект резонансного туннелирования. Оба этих эффекта находят широкое применение в нанoeлектронных приборах.

1.3.4. Спиновые эффекты

Спин, будучи одной из фундаментальных характеристик электрона, привносит свои особенности в перенос носителей заряда через наноструктуры. Особыми проявлениями транспорта носителей заряда в наноструктурах, контролируемого спином электронов, являются гигантское магнитосопротивление и туннельное магнитосопротивление. Они образуют основу нового на-

правления в науке и технике — спинтроники.

Спиновые эффекты в материале обусловлены спиновым дисбалансом в заселенности уровня Ферми, который обычно присутствует в ферромагнитных материалах, у которых плотности вакантных состояний для электронов с различными спинами практически идентичны, в то время как состояния с различными спинами существенно различаются по энергии, как это схематически показано на рис. 1.8. Такой энергетический сдвиг приводит к заполне-

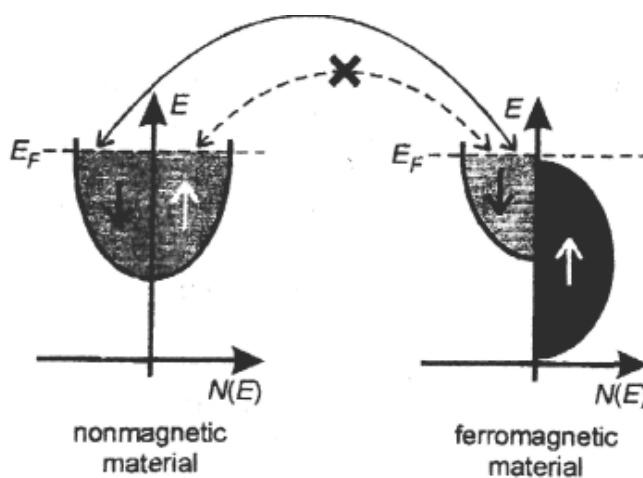


Рис. 1.8. Плотности состояний электронов с различными спинами в ферромагнитном и немагнитном материале и обмен электронами между ними [2]

нию энергетических зон электронами с одним определенным спином и соответствующему появлению собственного магнитного момента (намагниченно-

сти) материала. Заселенность энергетических зон электронами с одним спином определяет как спиновую поляризацию инжектируемых из такого материала электронов, так и особенности транспорта носителей заряда через него.

Собственную спиновую поляризацию электронов в материале (P) определяют как отношение разности в концентрациях электронов с различными спинами (n_1 и n_2) к их общей концентрации:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}. \quad (1.22)$$

Наиболее яркое проявление спиновых эффектов резонно ожидать в материалах с наибольшей спиновой поляризацией электронов. Это стимулирует поиск материалов со 100%-й спиновой поляризацией. Это должны быть материалы, у которых только один спиновой уровень занят вблизи уровня Ферми. На практике же пока используются материалы с частичной спиновой поляризацией. Это металлы и их сплавы, оксиды, магнитные полупроводники.

Электронный ток в твердотельных структурах, составленных из материалов с различной спиновой поляризацией, зависит от спиновой поляризации носителей заряда и спиновой поляризации областей, через которые эти носители движутся. Электроны, инжектированные с определенным спином, могут занять в коллекторе только вакантные места с такой же спиновой ориентацией. Электрон, первоначально спин-поляризованный в инжектирующем электроде, по мере движения изменяет свой момент в процессах рассеяния и неизбежно изменяет и свой спин. Для практических применений важно знать, как долго электрон «помнит» свою спиновую ориентацию. В качестве характеристики "спиновой памяти" используют среднее расстояние, проходимое электроном до изменения своего спина, которое называют длиной спиновой релаксации (l_s). В твердых телах ее величина превышает 100 нм и определяется спин-независимым средним свободным пробегом электронов, в качестве которого рассматривается средняя длина свободного пробега при неупругом рассеянии l_{in} . Тогда $l_s = (l_{in} v_F \tau_{\uparrow\downarrow})^{1/2}$, где v_F – скорость Ферми, $\tau_{\uparrow\downarrow}$ – время релаксации спина. Длина спиновой релаксации определяется главным образом процессами спин-орбитального и обменного рассеяния. При идентичном составе материала в кристаллах она больше, чем в аморфной фазе.

В спин-поляризованных материалах состояния с преобладающим спином контролируются их намагниченностью. Если намагниченность изменяется на противоположную, преобладающая ориентация спинов также меняется на противоположную. При инжекции спин-поляризованных электронов в

материал с намагниченностью, а следовательно, и спиновой поляризацией, контролируемой внешним магнитным полем, этот материал может вести себя как проводник или как изолятор в зависимости от направления намагниченности и ориентации спинов инжектированных электронов. При одинаковой направленности спинов инжектированных электронов и электронных состояний в материале обеспечивается наивысшая проводимость материала. Противоположная направленность спинов препятствует прохождению электронов через материал.

Особенности транспорта носителей заряда, контролируемого спином электронов в наноструктурах, проявляются в двух основных эффектах: гигантское магнитосопротивление и туннельное магнитосопротивление. Их подробное описание дано в [3].

1.4. Разновидности нанотехнологий

Разнообразие наноматериалов обуславливает и разнообразие технологий их получения, которые подразделяются на две большие группы: нанотехнологии «сверху-вниз» и нанотехнологии «снизу-вверх» (рис 1.9).

Технологический подход «сверху-вниз» (top-down) сформировался во второй половине XX века, прежде всего, в связи с созданием изделий электронной техники. Он основан на уменьшении размеров исходных заготовок путем их фрагментации в ходе механической или иной обработки. Развитие этого подхода привело к разработке технологий микроминиатюризации, или микротехнологий. Типичным примером реализации технологического подхода «сверху-вниз» является создание электронных устройств на основе использования, в первую очередь, таких методов, как химическое осаждение из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия и электронно-лучевая литография, которые позволяют придать полупроводниковой заготовке требуемую конфигурацию (рис. 1.9, а). Дальнейшее совершенствование технологического подхода «сверху-вниз» позволило на рубеже XX-XXI веков перейти от микрообработки к нанообработке, т.е. к созданию изделий с нанометровыми параметрами.

В это же время, т.е. на рубеже XX-XXI веков сформировался технологический подход «снизу-вверх» (bottom-up), который заключается в том, что создание изделий происходит путем их сборки непосредственно из отдельных атомов или молекул, а также элементарных атомно-молекулярных бло-

ков, структурных фрагментов биологических клеток и т. п. Данный подход иначе называется атомной инженерией.

Технологии «снизу-вверх» получили свое развитие благодаря использованию уникальных возможностей сканирующих зондов манипулировать атомами и молекулами, создавая из них различные пространственные конфигурации. Типичным примером реализации таких технологий является поштучная укладка атомов на кристаллической поверхности при помощи сканирующих зондов, позволяющих наносить друг на друга не только отдельные атомы, но и слои атомов (рис. 1.9, б).

Следует отметить, что сканирующие зонды обеспечили также существенное продвижение технологий «сверху-вниз», в частности, благодаря им стала возможной нанолокализация химических процессов обработки материалов (нанолокальное окисление поверхности, нанолокальное осаждение вещества из газовой фазы на поверхность).

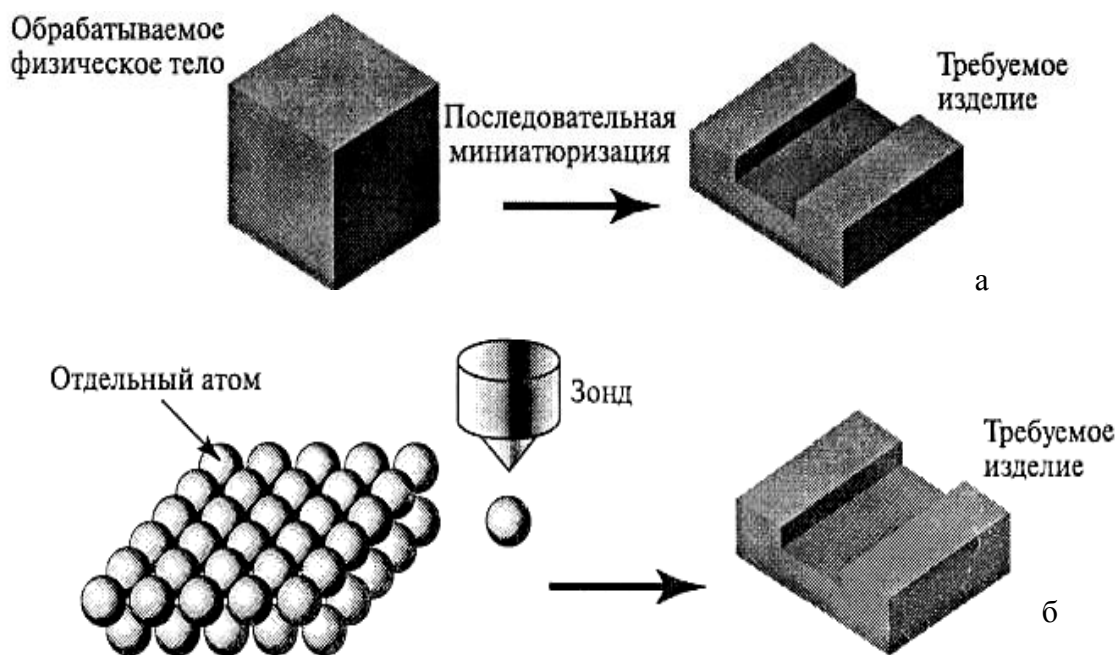


Рис. 1.9. Нанотехнологические принципы обработки материалов [1]

а – подход «сверху-вниз» (пример подхода – литография в полупроводниковой технике),
б – подход «снизу-вверх» (пример подхода – обработка элементов поверхности при помощи зонда сканирующего туннельного микроскопа)

Технологический подход «снизу-вверх» можно считать “обратным” по отношению к технологическому подходу «сверху-вниз». Каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки, что делает привлекательным поиск компромиссных технологических решений на основе комбинации этих подходов. Например, при создании изделий электронной техники широко

используются, с одной стороны, процессы удаления материала, резки, шлифования, травления и т.п., которые можно отнести к процессам «сверху-вниз», и, с другой стороны, процессы осаждения, имплантации, легирования и т.п., которые можно отнести к процессам «снизу-вверх». Обычно современные нанотехнологии не только объединяют в себе оба этих подхода, но также сочетаются с микротехнологиями.

В целом нанотехнологии базируются на различных физических, химических и биологических процессах, которые могут иметь место в нанотехнологиях, реализуемых как по принципу «сверху-вниз», так и по принципу «снизу-вверх» (рис. 1.10).

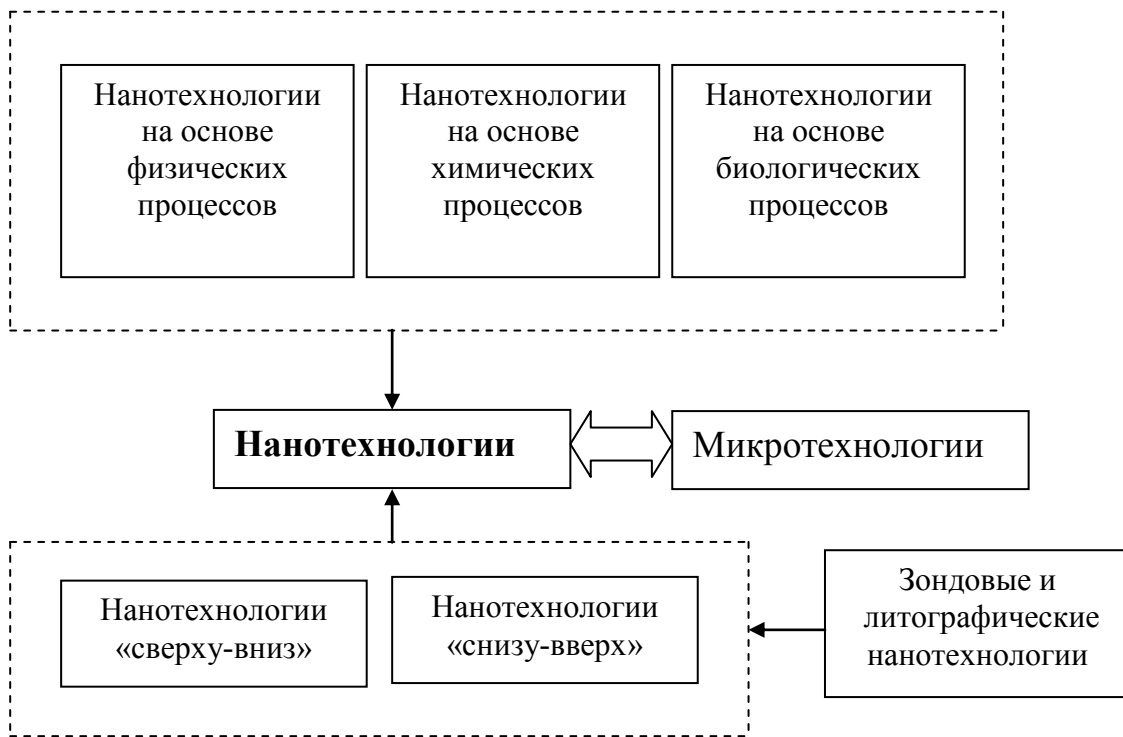


Рис. 1.10. Классификация нанотехнологий

1.5. Области применения наноматериалов и нанотехнологий

Благодаря своим свойствам наноматериалы находят широкое практическое применение. В машиностроении используются конструкционные, инструментальные и триботехнические наноматериалы. Некоторые виды наноматериалов показали высокую эффективность в ядерной и водородной энергетике. В химической промышленности находят применение нанокатализаторы, нанофильтры, газовые нанодатчики. В сельском хозяйстве получили распро-

странение генное модифицирование растений, животных, продуктов питания, наносредства обработки почвы. В медицине используются лекарственные нанопрепараты, медицинские наноматериалы, в частности, для целей имплантирования, а также медицинский наноинструментарий. В охране окружающей среды применяются наноанализаторы газов и жидкостей, наночистители воздуха и воды, наносредства переработки отходов. Наноматериалы и наносистемы находят широкое использование в аэрокосмической промышленности, где требования к миниатюризации аппаратуры являются особенно жесткими.

Значительные перспективы применения наноматериалов связаны с развитием нанoeлектроники. Электронные наносистемы выполняют, как правило, информационно-управляющие функции, т.е. осуществляют обработку, хранение и передачу информации в виде электрических сигналов, а также оказывают управляющие воздействия на управляемые процессы. В основе действия устройств нанoeлектроники лежат квантовые эффекты, определяющие поведение подвижных носителей заряда (как электронов, так и дырок) в наноструктурах.

На основе использования квантовых интерференционных эффектов можно создавать электронные наноприборы, представляющие собой полупроводниковые наноструктуры, в которых перенос электронов контролируется испытываемой ими интерференцией. В частности, разработаны интерференционные транзисторы, в которых обеспечивается управление интерференцией с помощью управляющего электрода-затвора. Интерес к таким транзисторам связан с тем, что они могут быть быстродействующими приборами с большим коэффициентом усиления. Высокое быстродействие обеспечивается главным образом благодаря малым размерам. Скорость движения электронов в GaAs равна около 10^5 м/с, и поэтому время переноса носителей зарядов (время пролета) через активную область протяженностью 100 нм составляет всего 10^{-12} с.

Используя эффект одноэлектронного туннелирования, можно создавать электронные приборы, состоящие из одной или нескольких квантовых точек, соединенных туннельными переходами – как между собой, так и с подводящими электродами. Так, в одноэлектронных транзисторах электроны “поштучно” переносятся от истока к стоку через разделяющую их квантовую точку, электронные состояния в которой электростатически контролируются электродом-затвором. Преимуществами одноэлектронных транзисторов являются малые размеры (вплоть до размеров нескольких атомов) и связанная с

ними возможность высокой степени интеграции, а также чрезвычайно низкая потребляемая мощность. В свою очередь, используя эффект резонансного туннелирования, можно создавать резонансно-туннельные нанодиоды и нанотранзисторы, работающие с временами переключения, составляющими единицы и десятые доли пс, т.е. в диапазоне частот вплоть до нескольких ТГц (10^{12} Гц). Важными особенностями электронных наноприборов на туннельных эффектах являются их расширенные, по сравнению с традиционными приборами, функциональные возможности, и высокое быстродействие, благодаря чему эти приборы играют большую роль в создании сверхбыстродействующих интегральных микросхем со сверхвысокой степенью интеграции.

Широкие перспективы в области создания приборов магнитной записи открывает использование спиновых эффектов. К числу таких приборов относятся считывающие головки на гигантском магнитосопротивлении, устройства памяти на гигантском магнитосопротивлении и туннельном магнитосопротивлении. Соответствующее направление нанoeлектроники, базирующееся на использовании этих эффектов, называется спинтроникой.

Особым по своей важности направлением нанoeлектроники является молекулярная электроника, охватывающая область исследований принципов управления внутримолекулярными электронными процессами с целью создания качественно новой элементной базы информатики. Объектами исследований молекулярной электроники являются электронные наносистемы, содержащие в качестве составных частей одиночные молекулы или молекулярные комплексы, а также технологии изготовления таких наносистем, основанные на использовании процессов самосборки, включая процессы манипулирования как одиночными молекулами, так и молекулярными комплексами.

К фундаментальным проблемам молекулярной электроники относятся:

- существенное (в миллионы раз) повышение быстродействия и объема памяти информационных систем путем создания наносистем, работа которых основана на реализации естественных биологических процессов, протекающих на молекулярном уровне;
- прямое взаимодействие органов человека с наносистемами, в частности, путем вживления наноустройств в органы с целью обеспечения диагностики их состояния и стимулирования их функционирования (особенно в случае больных или ослабленных органов), частичной компенсации утраченных ими функций (зрения, слуха и т.п.);

- прямое взаимодействие нейронной сети человека с системами «искусственного интеллекта», в частности, с программно-аппаратными средствами, позволяющими имитировать элементы мыслительного процесса.

Особенностью электронных наносистем, создаваемых на молекулярном уровне, является ярко выраженное проявление квантовых эффектов.

Ожидается, что развитие молекулярной электроники даст наиболее эффективные результаты в тех областях, которые связаны с использованием функциональных специфических свойств молекулярных систем. Особые перспективы имеет биомолекулярная электроника – направление молекулярной электроники, охватывающее проблемы создания наноустройств, содержащих одиночные биомолекулы, в частности, ДНК и белки, или биомолекулярные комплексы. Биомолекулярная электроника тесно связана с биомиметрикой – научной областью, занимающейся проблемами имитации биологических процессов. В качестве примера, можно привести следующие данные о биомиметрических объектах, представляющие интерес для биомолекулярной электроники [4]:

- 1 г ДНК может содержать столько же информации, сколько библиотека Конгресса США;

- мозг человека содержит около 10^{14} внутренних связей и может осуществлять до 10^{16} операций в секунду, причем его работа отличается высокой точностью и очень низким энергопотреблением человеческий организм обладает высокоэффективной иммунной системой, которую можно назвать «системой саморемонта».

В последние годы получила развитие нанооптика. Оптические наносистемы, подобно электронным, выполняют информационно-управляющие функции, осуществляя обработку, хранение и передачу информации в виде оптических сигналов. Перспективным разделом нанооптики является нанофотоника. Ее элементную базу составляют фотонные кристаллы, которые эффективно использовать в устройствах обработки, хранения и передачи информации. Одним из наиболее эффективных применений фотонных кристаллов является создание фотонно-кристаллических волокон, открывающих широкие возможности на пути развития средств оптической связи.

С развитием нанофотоники связываются перспективы работ по созданию оптических компьютеров, интенсивная разработка которых ведется с середины 1980-х годов. Сердцем таких компьютеров должен быть оптический процессор, использующий элементы, в которых свет управляет светом, а логические операции осуществляются в процессе взаимодействия свето-

вых волн с веществом. Первый макет цифрового оптического устройства, способного выполнять логические операции с высокими параметрами быстродействия и потребления энергии, создан в 1990 году в лабораториях американской фирмы «Белл». Принципиальным недостатком всех разрабатывавшихся до сих пор вариантов оптических компьютеров была крайне низкая интегрируемость их отдельных компонентов, невозможность обеспечить эффективные сопряжения между матрицами преобразования и хранения информации и волноводами. Предполагается, что данная проблема может быть решена с помощью фотонных кристаллов, использование которых позволит создать полностью оптический процессор.

Одним из эффективных путей дальнейшего совершенствования аппаратных средств информатики является взаимосвязанная разработка электронных и оптических наносистем, отличающихся высоким быстродействием преобразования соответственно электрических и оптических сигналов.

С каждым годом постоянно возрастает поток информации о разработках в области наномеханики. Механические наносистемы обычно осуществляют исполнительные механические операции. Среди изделий наномеханики довольно сложно выделить типовые элементы, поскольку, как правило, они входят в качестве составных частей в более сложные устройства различного функционального назначения. К типичным «чисто» механическим нанокomпонентам относятся балки, спицы, мембраны, струны, трубки, кольца, диафрагмы, сопла, шарниры, шестерни и т.п. Вместе с тем возможно создание механических наноустройств, в которых часть механических функций выполняют живые организмы (бактерии). С другой стороны, известны работы по созданию механических нанокomпонентов, встраиваемых в биологические объекты.

Создание изделий наномеханики связано со значительными технологическими трудностями, обусловленными жесткостью предъявляемых к ним требований. Прежде всего, такие изделия должны обладать высокой прочностью, твердостью и износостойкостью. В то же время они должны проявлять и другие свойства с учетом особенностей их применения. В большинстве случаев наиболее важным требованием для них является стабильность работы в реальных условиях эксплуатации.

К числу наиболее важных областей применения наномеханики относится медицина. Особенно перспективным является создание нанороботов, способных выполнять определенные медицинские операции в теле пациента. Весьма интересны в практическом отношении нанокатетеры, позволяющие эффективно осуществлять диагностику и терапию в кровеносных сосудах и

кишечном тракте, а также дозирующие и распределительные наноустройства, обеспечивающие доставку лекарств, требуемых пациентам. Кроме того, малые размеры микрокомпонентов делают их идеальными для манипулирования биологическими образцами на микроскопическом уровне. В частности, разрабатываются аналитические наноустройства на стеклянных или кремниевых чипах, получившие название «лаборатория-на-чипе», проводящие экспресс-анализ ДНК и других биомолекул.

Другой не менее важной областью применения механических наноустройств является экология, где эти устройства могут обеспечивать дистанционный мониторинг окружающей среды, включая отбор проб, анализ, обработку результатов и контроль на местности. Типичными примерами их применения в этой области являются контроль загрязнения воздуха и воды, контроль выделения выхлопных газов, распределения нитратов в растениях и другие.

Изделия наномеханики также находят применение в промышленности, прежде всего, в автомобилестроении, где они могут эффективно контролировать рабочие параметры камер сгорания двигателей.

Механические наноустройства, с учетом особенностей их применения в медицине, подвергаются воздействию биологических сред (кровь, лимфа, физиологические растворы), а также лекарственных препаратов, а потому должны обладать высокой био- и коррозионной стойкостью. Высокие требования к коррозионной стойкости, а также к теплостойкости и стойкости к термическим ударам предъявляются к этим устройствам в случае их применения в экологии и промышленности, где они подвергаются химическим и тепловым воздействиям. Кроме того, некоторые типы механических наноконструкций, например, используемых в катушках для создания магнитных полей или конденсаторах, должны обладать специфическими электрическими свойствами (высокой проводимостью в первом случае или высоким электрическим сопротивлением во втором).

Наномеханика, приходящая на смену микромеханики, находится пока еще на ранних стадиях разработки. Для изготовления изделий наномеханики используются зондовые технологии и нанолитография. Наибольшее распространение получили механические устройства наномеханики на нанопроволоках, углеродных нанотрубках, а также молекулярных наноструктурах. Особым разделом наномеханики является наноробототехника. Нанороботы подразделяются на манипуляционные, имеющие разные степени свободы пе-

ремещения исполнительных органов, и мобильные, имеющие разные типы подвижного основания (колесные, шагающие, ползающие и т.п.).

На основе использования технических подходов наноптики и наномеханики ведется создание оптико-механических наноприборов, совершенство которых в значительной степени зависит от того, насколько точно обеспечивается позиционирование и перемещение их оптических компонентов, таких как зеркала, решетки, линзы и т.п. О больших перспективах исследований в этой области свидетельствует факт изготовления цифрового микрозеркального прибора (Digital Micromirror Device, Texas Instrument), содержащего свыше 500000 подвижных механических частей, который предназначен для формирования проекционного изображения, системы точного наведения на цель, создания информационных полей в пространстве и для ориентации [4].

Особую группу наносистем образуют сенсорные наносистемы, действие которых основано на селективном восприятии сигналов различной природы, в том числе биологических, химических, температурных и т.п., и их преобразовании в электрические. Наносенсорику можно рассматривать как отдельное направление нанoeлектроники. Весьма перспективным является создание бионаносенсоров, которые могут не только отслеживать состояние организма, но также, в случае острой необходимости (например, при резком ухудшении состояния здоровья), автоматически выполнить некоторые требуемые действия, например, «обращаться» к врачу и вводить в организм по полученным рекомендациям требуемые лекарства.

1.4. История развития наноматериалов и нанотехнологий

Еще до наступления эры нанотехнологий люди сталкивались с наноразмерными объектами и протекающими на наноразмерном уровне процессами, и использовали их на практике. Так, например, биохимические реакции между макромолекулами, из которых состоит все живое, получение фотоизображений, катализ в химическом производстве, бродильные процессы, происходящие при изготовлении вина, сыра, хлеба, и другие происходят на наноуровне. Однако так называемая «интуитивная нанотехнология», которая первоначально развивалась стихийно, без надлежащего понимания природы используемых объектов и процессов, не могла быть надежной основой в будущем. Поэтому все большую актуальность приобретают научные исследования, расширяющие горизонты познания наномира и направленные на создание принципиально новых продуктов и технологий.

Ниже приводится краткая история исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий [1, 5].

Научные исследования нанообъектов берут свое начало в XIX веке, когда в 1856-1857-е годы М. Фарадей впервые получил и изучил свойства коллоидных растворов нанодисперсного золота и тонких пленок на его основе.

Интересно отметить пример нанотехнологического предвидения, сделанного в 1881 году Н.С. Лесковым в повествовании о тульском мастере Левше, сумевшем подковать «аглицкую» блоху «наногвоздями», которые можно было разглядеть только в «мелкоскоп» с увеличением 5 000 000 раз, что соответствует возможностям современной высокоразрешающей микроскопии (на это первым обратил внимание российский ученый, специалист в области наноматериаловедения Р.А. Андриевский).

В первой половине XX века зародилась и получила развитие техника исследования нанообъектов. В 1928 году была разработана схема устройства оптического микроскопа ближнего поля. В 1932 году был впервые сконст-



Ричард Фейнман

руирован просвечивающий электронный микроскоп, а в 1938 году – сканирующий электронный микроскоп. В 1939 году немецкий физик Э. Руска создал первый эффективный электронный микроскоп, за что получил Нобелевскую премию в 1986 году.

Во второй половине XX века была сформирована принципиальная научная и технологическая база для получения и применения наноматериалов и наноизделий.

В 1959 году американский физик, Нобелевский лауреат Р. Фейнман прочитал, ставшую в последствии знаменитой лекцию под названием “Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики”, в которой была впервые рассмотрена возможность создания наноразмерных деталей и устройств совершенно новым способом – путем поштучной “атомарной” сборки. Р. Фейнман заявил: «Пока мы вынуждены пользоваться атомарными структурами, которые предлагает нам природа». И далее добавил: «Но в принципе физик мог бы синтезировать любое вещество по заданной химической формуле».

В 1972 году был создан оптический микроскоп ближнего поля. В 1981 году немец Г. Бинниг и швейцарец Г. Рорер, работавшие в то время в филиа-

ле IBM в Цюрихе, предложили конструкцию сканирующего туннельного микроскопа. Позже, в 1986 году, за работы по сканирующей туннельной микроскопии они были удостоены Нобелевской премии по физике. В этом же 1986 году Г. Бинниг изготовил атомно-силовой микроскоп.

В 1974 году японский ученый К. Танигучи при обсуждении проблем обработки материалов впервые ввел термин “нанотехнология”. В 1981 году американский ученый Г. Глейтер впервые ввел термин «нанокристаллические» материалы. Позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанофазные», «наноконпозиционные» материалы и т.п.

В 1986 году американский физик Э. Дрекслер в своей книге “Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии”, основываясь на биологических моделях, ввел представления о молекулярных роботах, а также развил предложенные Р. Фейнманом идеи нанотехнологической стратегии «снизу – вверх».

Одним из важнейших результатов исследований в области наномира является развитие наноэлектроники, которая базируется на использовании квантовых эффектов, проявляющихся в наноструктурах. В 1975 году были впервые теоретически рассмотрены принципиальные возможности существования наноструктур пониженной размерности – квантовых точек. В первой половине 1970-х года начались интенсивные исследования полупроводниковых гетероструктур, которые привели в 1993-1994 годах к созданию гетеролазеров на основе наноструктур с квантовыми точками. Значительный вклад в эти исследования внесли российский ученый Ж.И. Алфёров и американский ученый Г. Крёмер, за что они в 2000 году получили Нобелевскую премию по физике. В 1984-1989 годах были предложены квантовые интерференционные транзисторы. В 1985-1986 годы российские ученые Д. Аверин и К. Лихарев исследовали процессы одноэлектронного туннелирования, заложив тем самым основы нового направления в наноэлектронике – одноэлектроники.

В 2007 г. присуждена Нобелевская премия по физике за открытие и исследование одного из необычных явлений наномира – эффекта гигантского магнитосопротивления, который проявляется в резком (на десятки процентов) возрастании электросопротивления во внешнем магнитном поле, что связано со спин-зависимыми транспортными явлениями в наноструктурах. Премии удостоены француз А. Ферт и немец П. Грюнберг, независимо друг от друга открывшие этот эффект в 1988 году. Эффект гигантского магнитосопротивления проявляется в магнитных нанопленках и нанопроволоках, ко-

торые благодаря этому эффекту перспективно использовать для создания устройств магнитной записи. Открытие этого эффекта послужило основой для развития спинтроники. С 1997 года компания IBM в промышленных масштабах стала производить первый спинтронный прибор – считывающую головку с гигантским магнитосопротивлением размерами 10-100 нм.

В 1987 году Э. Яблонович, сотрудник Bell Communications Research (впоследствии профессор Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе), выдвинул концепцию фотонного кристалла, положив тем самым начало развитию новейшего направления современной оптики – нанофотоники.

Мощным стимулом для развития нанотехнологий стало создание принципиально новых углеродных наноматериалов. Долгое время считалось, что существуют две единственные полиморфные модификации углерода – графит и алмаз. Однако, как оказалось, пределы полиморфных превращений углерода этим не ограничиваются, свидетельством чему являются весьма необычные по своей структуре фуллерены и углеродные нанотрубки.

Впервые возможность существования фуллеренов была предсказана японскими учеными Е. Осава и З. Йошида в 1970 году. Чуть позже, в 1973 году российские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн сделали первые теоретические квантово-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность. В 1980-е годы были получены данные астрофизических исследований спектров некоторых звезд, указывающие на существование подобных комплексов. В 1985 году фуллерены были впервые синтезированы. Это удалось сделать английскому ученому Г. Крото и американским ученым Р. Керл и Р. Смолли, за что в 1996 году они удостоились Нобелевской премии по химии. В ходе изучения масс-спектров паров графита, полученных в результате лазерного воздействия, ими были выявлены крупные агрегаты C_{60} и C_{70} , состоящие соответственно из 60 и 70 углеродных атомов. В 1990 году в Германии ученые В. Кретчмер и К.Фостирополус разработали технологию, позволившую получать фуллерены в достаточно больших количествах. Как выяснилось позже, существуют и природные фуллерены. Они были обнаружены в 1992 году в природном углеродном минерале – шунгите (свое название этот минерал получил от названия поселка Шуньга в Карелии). Углеродные нанотрубки открыл в 1991 году японский ученый С. Иджима. Фуллерены и углеродные нанотрубки с момента их открытия привлекли внимание многих исследователей необычностью своей структуры и свойств. В ходе последующих исследований были выявлены различные производные этих структур, которые получались в результате взаимодействия фуллеренов и угле-

родных нанотрубок с другими веществами. Было также установлено, что структуры, подобные фуллеренам и углеродным нанотрубкам, могут быть образованы атомами не только углерода, но и других веществ. В частности, в 1992 году были обнаружены фуллереноподобные наночастицы Ti_8C_{12} . В том же 1992 году были впервые синтезированы неуглеродные нанотрубки на основе MoS_2 и WS_2 .

О наличии глубоких корней, лежащих в основе нынешних нанотехнологических исследований, свидетельствует история формирования одной из самых молодых областей химии – супрамолекулярной химии, открывающей широкие возможности для создания различных видов молекулярных наноструктур [6].

Термин «супрамолекулярная химия» был введен французским ученым Ж.-М. Леном в 1978 году. Несколько ранее, в 1973 году в его трудах появился термин «супермолекула», который был известен еще в середине 1930-х годов и употреблялся для описания более высокого уровня организации, возникающего при образовании ряда сложных молекулярных соединений. Супермолекулы состоят из компонентов, которые связываются друг с другом по механизму молекулярного распознавания, предполагающему наличие между ними определенного сродства (комплементарности). На возможность существования такого механизма указывал П. Эрлих еще в 1906 году, подчеркивая, что молекулы реагируют друг с другом строго селективно. Таких же взглядов придерживался Э. Фишер, который в 1894 году сформулировал принцип «ключ – замок» – принцип, предполагающий, что в основе молекулярного распознавания лежит геометрическая комплементарность компонентов, образующих супрамолекулярный ассоциат. Вещества, которые в настоящее время рассматривают как соединения включения, ранее наблюдали А. Кронстедт – в 1756 году, Дж. Пристли – в 1778 году, Б. Пелетье и В. Карстен – в 1785-1786 годы, Г. Дэви – в 1823 году. Термин «клатрат» в его современном толковании был введен Г. Пауэллом в 1947 году. Важный этап в становлении супрамолекулярной химии связан с открытием американским ученым Ч. Педерсеном в 1962 году краун-эфиров – молекул плоской формы, обладающих полостью, способной включать в себя молекулы другого сорта. В 1967 году Ж.-М. Лен осуществил синтез аналогичных молекул с трехмерной полостью, названных криптандами. В начале 1980-х годов американский ученый Д. Крам сконструировал так называемые «молекулы-контейнеры» с предварительно организованной структурой – сферанды и кавитанды.

За сравнительно короткий период времени наноматериалы получили широкое распространение в самых различных областях человеческой деятельности. Примером тому является история развития биотехнологии [7]. Термин «биотехнология» был предложен в 1917 году венгерским инженером К. Эреки для описания процесса крупномасштабного выращивания свиней с использованием в качестве корма сахарной свеклы. Под биотехнологией Эреки понимал “все виды работ, при которых из сырьевых материалов с помощью живых организмов производится те или иные продукты”.

Хронология дальнейшего развития биотехнологии выглядит следующим образом: в 1943 году освоено промышленное производство пенициллина; в 1944 году обнаружен генетический материал – дезоксирибонуклеиновая кислота – ДНК (Эвери, МакЛеод, МакКарти), а в 1953 году – двойная спираль ДНК (Уотсон, Крик); в 1966 году расшифрован генетический код; в 1970 году выделена первая рестриктаза – фермент, способный расщеплять ДНК; в 1973 синтезирован полноразмерный ген т-РНК – транспортной рибонуклеиновой кислоты (Коран); в 1975 году разработана технология рекомбинантных ДНК (Бойер, Козн), а в 1976 году – методы определения нуклеотидной последовательности ДНК. Последующие годы ознаменовались развертыванием широкого фронта исследований в области генной инженерии, которые привели в 1990 году к началу работ над проектом “Геном человека”. В 1997 году было впервые клонировано млекопитающее из дифференцированной соматической клетки.

Другим примером бурного развития наноматериалов является история создания квантовых компьютеров [1]. В 1985 году профессор Оксфордского университета Д. Дойч предложил математическую модель квантовомеханического варианта машины Тьюринга. В 1994 году П.В. Шор (фирма AT & T Bell), показал, что квантовомеханическая машина Тьюринга может быть создана практически. В частности, она оказалась эффективной в решении задач о разложении на множители больших чисел. В настоящее время алгоритм, предложенный Шором, широко применяется при создании различных типов квантовых компьютеров. В 1998 году М. Такэути (фирма Мицубиси Дэнки) провел принципиальные эксперименты по квантовым вычислительным системам с использованием фотонов. В 1999 году Н. Накамура (фирма NEC) успешно исследовал возможности практической работы квантового компьютера.

Нынешний период в развитии наноматериалов характеризуется резкой активизацией исследований и разработок в данной области, вложением в них

существенных инвестиций. Особенно ярко эти тенденции проявляются в ведущих индустриальных странах мира [1, 4, 5].

США в этом направлении занимают лидирующие позиции. В 2001 году была утверждена Национальная Нанотехнологическая Инициатива (ННИ), на реализацию которой американское правительство выделило около 500 миллионов долларов на текущий год. Основная идея этой программы была сформулирована следующим образом: «Национальная Нанотехнологическая Инициатива определяет стратегию взаимодействия различных федеральных ведомств США с целью обеспечения приоритетного развития нанотехнологий, которая должна стать основой экономики и национальной безопасности США в первой половине XXI века».

В период 1996-98-х годов, предшествовавший принятию ННИ, специальный комитет американского Центра оценки мирового состояния технологий (World Technology Evaluation Center, WTEC) осуществлял мониторинг и анализ развития нанотехнологий по всем странам и выпускал для научных, технических и административных специалистов США обзорные информационные бюллетени об основных тенденциях развития и достижениях. В 1999 году состоялось заседание Межотраслевой группы по нанонауке, нанотехнике и нанотехнологиям (Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, IWGN), результатом которого стала разработка прогноза исследований в области нанотехнологий на ближайшие 10 лет. В том же году выводы и рекомендации IWGN были поддержаны Национальным советом по науке и технике при президенте США (PCAST), после чего в 2000 году было официально объявлено о принятии ННИ.

В преамбуле к ННИ президент США Б. Клинтон заявил: «Я выделяю 500 миллионов долларов в текущем финансовом году на государственную нанотехнологическую инициативу, которая позволит нам в будущем создавать новые материалы (превосходящие по характеристикам существующие в тысячи раз), записать всю информацию Библиотеки Конгресса на крошечном устройстве, диагностировать раковые заболевания при появлении нескольких пораженных клеток и добиться других поразительных результатов. Предлагаемая инициатива рассчитана, по крайней мере, на двадцать лет и обещает привести к важным практическим результатам».

Япония, так же как и США, уделяет значительное внимание развитию нанотехнологий. В 2000 году Японская Экономическая Ассоциация (Кэйдан-рэн) организовала специальный отдел по нанотехнологиям при промышленно-техническом комитете, а в 2001 году был разработан общий план развития

нанотехнологических исследований. Основные положения этого плана сводились к следующему:

- определить в качестве основных направлений «прорыва» в нанонауке информационные технологии, биотехнологии, энергетика, экология и материаловедение;
- обеспечить приток крупных капиталовложений в отрасли производства, основанные на нанотехнологиях;
- энергично развивать исследования в указанных направлениях и внедрять их результаты в производство таким образом, чтобы эти направления стали «флагманами» грядущей нанотехнологической революции;
- разработать государственную стратегию развития нанотехнологий, прежде всего, организовать эффективное сотрудничество промышленных, государственных и научных ведомств и организаций в проведении исследований.

Государственные расходы Японии на развитие нанотехнологий в 2001 году составили около 420 миллионов долларов, что почти равно объему расходов США в этой области в соответствующий период.

Страны Западной Европы начали проводить исследования в области нанотехнологий в рамках соответствующих национальных программ. При этом объемы финансирования этих исследований значительно меньше, чем в США и Японии. В ФРГ нанотехнологические исследования поддерживаются в основном Министерством образования, науки, исследований и технологий. В Англии руководство развитием нанотехнологий осуществляет Совет по физико-техническим исследованиям, а также Национальная физическая лаборатория. Во Франции стратегию развития нанотехнологий определяет Национальный Центр научных исследований.

Все больше внимания уделяется развитию нанотехнологий в Китае, Южной Корее, ряде других развивающихся стран. В последние годы нанотехнологические исследования начали проводиться в странах СНГ, в частности, в России, Украине, Беларуси, как правило, в рамках государственных научных программ.

Предполагается, что в ближайшие годы государственные ассигнования в ведущих индустриальных странах мира на исследования в области нанотехнологий существенно возрастут. При этом намеченные исследования будут нацелены на решение ряда конкретных задач, такие как создание сверхминиатюрных транзисторов и запоминающих устройств с мультитерабитовым объемом памяти; повышение быстродействия компьютеров в миллион раз;

создание сверхпрочных материалов и разработка на их основе новых транспортных средств; разработка генетических и медицинских препаратов против раковых заболеваний; разработка новых материалов и процессов для защиты окружающей среды и др.

Глава 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСИСТЕМ

Среди разнообразных методов исследования наноматериалов и наносистем особый интерес представляют такие, которые позволяют выявлять индивидуальные нанообъекты, например, наночастицы путем непосредственной регистрации их размерных параметров, а также получать их изображения. К числу последних относятся, прежде всего, методы микроскопии высокого разрешения, которые иногда называют методами наноскопии. Из них в практическом отношении наиболее важными являются два метода: сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия. Лежащие в основе реализации этих методов зонды специальной конструкции являются уникальными инструментами, применяемыми не только для исследования, но также для получения различных видов наноматериалов и наносистем.

К числу других методов, широко используемых в практике исследования структуры и свойств наноматериалов и наносистем, относятся методы дифракционного и спектрального анализа.

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронные микроскопы по своему принципиальному устройству имеют много общего с оптическими микроскопами. Вместе с тем электронные микроскопы обладают гораздо большей разрешающей способностью. В них для изображения объектов используют волновую природу быстро движущихся электронов. Стеклянным линзам, используемым в оптическом микроскопе, в электронном микроскопе соответствуют электрические или магнитные линзы; матовой пластинке, на которой может быть визуализировано изображение, соответствует флуоресцирующий экран. В электронных микроскопах вместо лучей света используются пучки электронов, которые эмитируются катодом, нагреваемым путем пропускания электрического тока, и ускоряются за счет высокого напряжения.

Различают просвечивающие и сканирующие электронные микроскопы (ПЭМ и СЭМ соответственно). В СЭМ можно исследовать компактные образцы, в то время как в ПЭМ исследуемые образцы должны быть настолько тонкими, чтобы сквозь них проникали электроны.

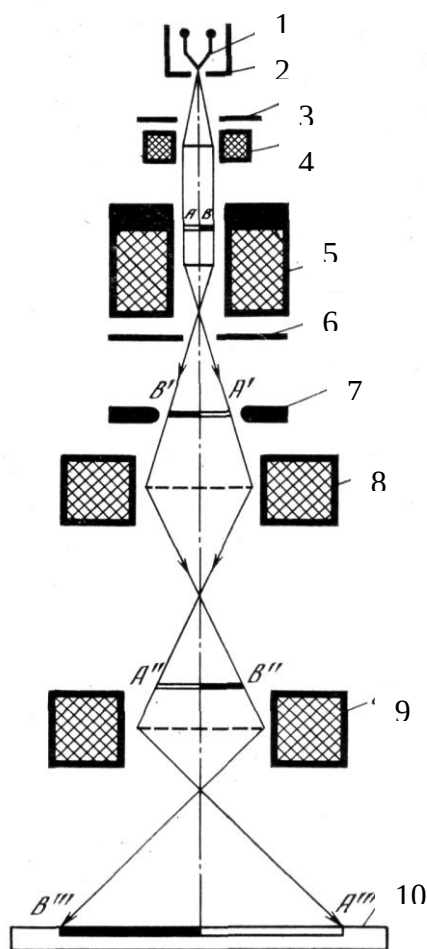


Рис. 2.1. Схема просвечивающего электронного микроскопа [1]

- 1 – катод, 2 – управляющий электрод, 3 – анод,
 4 – конденсорная линза,
 5 – объективная линза,
 6 – апертурная диафрагма,
 7 – селекторная диафрагма,
 8 – промежуточная линза,
 9 – проекционная линза,
 10 – экран или фотопластинка

Конструкция ПЭМ показана на рис. 2.1. Как и оптический микроскоп, он из осветителя (электронная пушка плюс конденсорная линза), объектива (объективная линза) и окуляра (проекционная и промежуточная линзы). Электронная пушка состоит из трех основных частей: источника электронов – катода, управляющего электрода и анода. Катод в большинстве случаев представляет собой вольфрамовую проволоку, накаливаемую пропусканием через нее электрического тока до температуры, достаточной для развития эффективной термоэлектронной эмиссии. Магнитные линзы выполняются в виде электрических обмоток. Вылетая из электронной пушки, электроны проходят через линзу-конденсор, регулиющую интенсивность потока излучения, а затем через увеличительную линзу-объектив проектируются на люминесцентный экран, под которым располагается фотокамера, позволяющая переводить получаемую на экране картину в фотографическое изображение. Следует отметить, что по всей траектории прохождения электронов должен поддерживаться высокий вакуум, так как поток электронов энергично взаимодействует практически со всеми веществами.

Для получения изображения необходимо, чтобы электроны прошли через тонкий (толщиной в доли микрона и менее) образец без

потерь энергии, т.е. были бы в нем рассеяны упруго.

Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой

$$\lambda = 0,0388/V^{1/2}, \quad (2.1)$$

где $E = eV$ – энергия, полученная электронами, e – заряд электрона, V – ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах [2]. Если в материале образца присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают ос-

новой вклад в рассеяние со средним углом рассеяния $\theta \sim \lambda/d$, где d – средний диаметр таких атомов. Например, для ускоряющего напряжения 100 кВ и среднего диаметра атомов 0,15 нм значение θ составляет $\sim 0,026$ радиана, или $1,5^\circ$. Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают электроны с разной эффективностью.

Электроны гораздо более сильно взаимодействуют с веществом, чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Так, для обычного упругого рассеяния электронов с энергией 100 кэВ длина свободного пробега электрона, т.е. среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, составляет от нескольких десятков нанометров для легких атомов до десятков и даже сотен нанометров для тяжелых атомов [2]. Электронная микроскопия дает наилучшие результаты для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. В существенно более тонких пленках рассеяние слишком мало, для того чтобы получить полезное изображение, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым.

Современная ПЭМ-техника позволяет наблюдать наночастицы размерами до 0,2 нм и менее (рис. 2.2), в частности, видеть отдельные колонки атомов в кристалле, расположение молекул в биологических веществах, например, в спирали ДНК, что привело к появлению термина “просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения”.

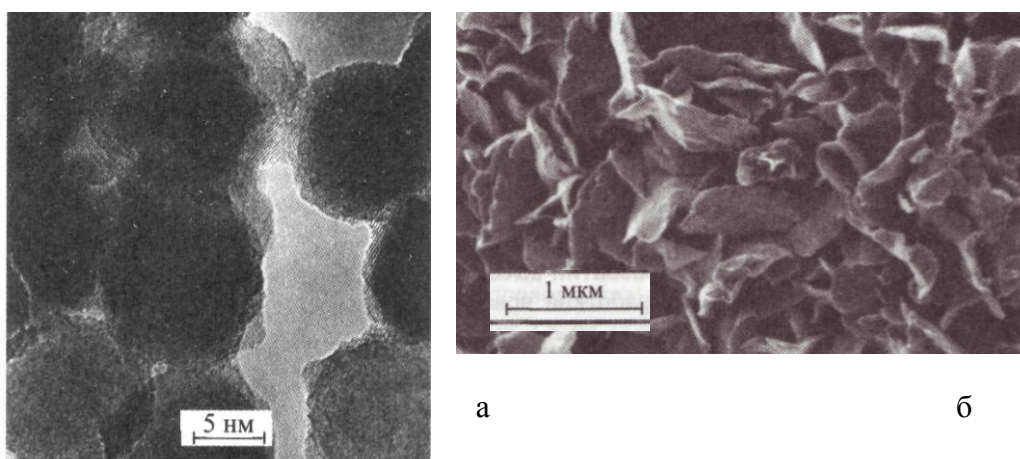


Рис. 2.2. ПЭМ-изображения наночастиц молибдена Mo (а) и карбида ванадия V_8C_7 (б) [3]

Поскольку электроны в твердом веществе подвергаются сильной абсорбции, то для исследований в ПЭМ требуется приготовление образцов в виде тонких фольг. Такие фольги можно изготовить в виде конденсата металла из газовой фазы или из компактного материала путем химического или электрохимического утонения и полировки. При этом применяют специальные электролиты и соблюдают оптимальные условия по плотности тока и потенциалу. После утонения фольгу вставляют в объектодержатель электронного микроскопа. При этом следует обращать внимание на то, чтобы исключить ее механические повреждения.

Для исследования структуры на поверхности массивных объектов, не прозрачных для электронов, можно использовать метод реплик, которые при прямом просвечивании в электронном микроскопе дают небольшой контраст изображения. Для этого готовят шлиф и изготавливают реплику, которая должна достаточно хорошо передавать поверхностный рельеф и быть достаточно прозрачной. Сам материал реплики должен быть полностью бесструктурным и отделяться с поверхности без разрушения. По способу получения реплики делятся на оксидные, лаковые и конденсатные. Оксидный метод получения реплик применяют только для таких металлов, которые образуют собственные окисные слои (например, алюминий). Так как разрешающая способность лаковых реплик относительно невелика, этот метод все больше вытесняется методом получения реплик путем конденсации из паров. Полученные таким способом реплики из металлов или их окислов используют редко из-за наличия собственной структуры, а также из-за хрупкости слоев, получаемых при конденсации. Значительно более пригодными являются угольные пленки в сочетании

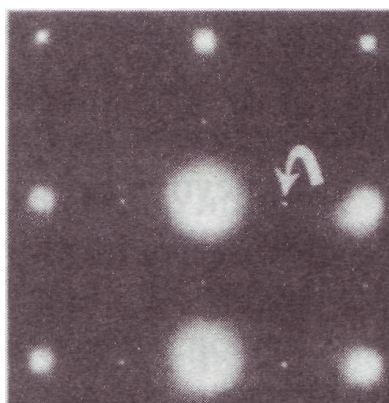


Рис. 2.3. ПЭМ-изображение γ' -преципитатов $\text{Ni}_2(\text{Ti},\text{Al})$ в суперсплаве на основе железа [2]

В ПЭМ также можно получать изображения с помощью электронной дифракции от ограниченной области образца, помещая апертуру в пучок между объективной и проекторной линзами. В электронном пучке, состоящем в основном из электронов, проходящих через образец без рассеяния, имеются электроны, которые, проходя через образец, частично теряют энергию из-за неупругого рассеяния без изменения направления полета, а также электроны, отраженные от различных кристаллографических плоскостей. Формируемые при этом изо-

бражения представляют собой дифракционные картины в виде набора рефлексов.

На рис. 2.3. в качестве примера показано ПЭМ-изображение γ' -преципитатов $\text{Ni}_2(\text{Ti}, \text{Al})$ диаметром 203 нм в суперсплаве на основе железа, где в зоне дифракции от [100] ГЦК наблюдаются большие яркие пятна от суперсплава и слабые точки от преципитатов. Такие изображения подвергают специальным методам обработки для получения необходимой информации о структуре материала.

2.2. Автоэлектронная и автоионная микроскопия

Автоэлектронная и автоионная микроскопия, иначе называемая соответственно элеткронно-полевой и ионно-полевой микроскопией, основывается на

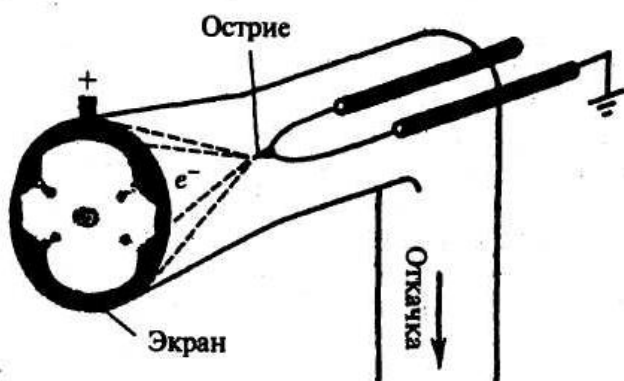


Рис. 2.4. Схема автоэлектронного микроскопа [1]

явлениях эмиссии электронов с поверхности металла под воздействием сильных электрических полей или ионизации атомов и молекул вблизи поверхности.

Автоэлектронный микроскоп содержит расположенные в вакуумной камере катод в виде тонкого металлического острия с радиусом кривизны $r \approx 50-300$ нм и анод в виде проводящего

слоя на стенке камеры. Обычно такой анод покрывают слоем люминофора, играющим роль экрана, на котором возникает изображение атомной поверхности острия (рис. 2.4). При расположении экрана на расстоянии $R \approx 3-10$ см увеличение микроскопа составляет $R/r = 10^5-10^6$ раз с разрешением 2 нм [4].

Когда на анод подают положительное напряжение в несколько тысяч вольт относительно катода, расположенного в центре камеры, напряженность электрического поля в непосредственной близости от точечного эмиттера (острия) достигает 10^7-10^8 В/см. Это обеспечивает интенсивную автоэлектронную эмиссию. При обычной форме катода электроны эмитируются

преимущественно с мест локального увеличения напряженности поля над небольшими неровностями и выступами поверхности эмиттера. Применение точечных эмиттеров, сглаженных поверхностной миграцией атомов металла при повышенных температурах в хорошем вакууме, позволяет получать устойчивые токи. Эмитированные электроны, ускоряясь в радиальных (относительно острия) направлениях, бомбардируют экран, вызывая свечение люминофора, и создают на экране увеличенное контрастное изображение поверхности катода, отражающее ее кристаллическую структуру.

Техника автоэлектронной микроскопии позволяет наблюдать поверхность в атомном масштабе и следить за ее изменениями в результате атомной диффузии или адсорбции. С ее помощью определяется кристаллическая структура материалов, исследуются их эмиссионные свойства.

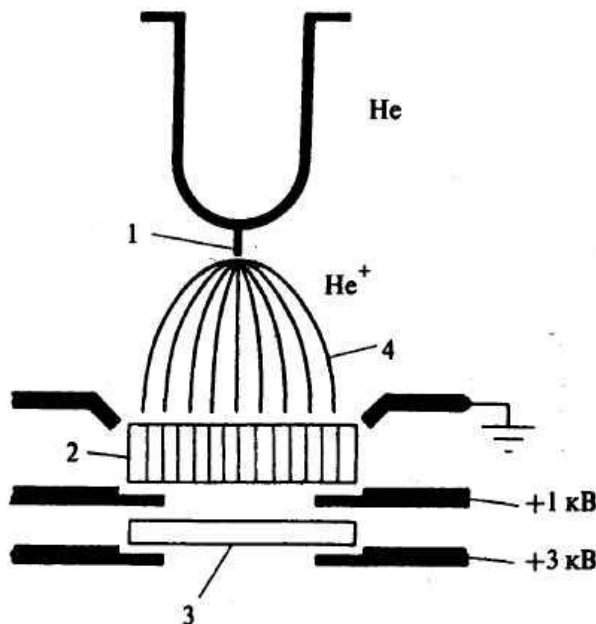


Рис. 2.5. Схема автоионного микроскопа [5]

- 1 – острие эмиттера,
- 2 – микроканальная пластина,
- 3 – люминесцентный экран,
- 4 – силовые линии поля

В автоионном микроскопе, также дающем разрешение атомного масштаба, на металлическое острие, находящееся в вакуумной камере, подается положительный потенциал. Острие является не только положительным электродом, но и одновременно исследуемым объектом, увеличенная поверхность которого изображается на экране.

Остаточные молекулы газа (например, He), заполняющего внутренний объем камеры, ионизуются в сильном электрическом поле вблизи поверхности острия, отдавая ему свои электроны (рис. 2.5). Возникшие положительные ионы приобретают под действием

поля радиальное ускорение, устремляются к люминесцентному экрану (потенциал которого отрицателен) и бомбардируют его. Свечение каждого элемента экрана пропорционально плотности приходящего на него ионного тока. Поэтому распределение свечения на экране воспроизводит (в увеличенном масштабе) распределение плотности возникновения ионов вблизи острия, отражающее структуру поверхности объекта. Вблизи острия электри-

ческое поле неоднородно – над ступеньками кристаллической решетки или над отдельными выступающими атомами его локальная напряженность увеличивается: на таких участках вероятность полевой ионизации выше и количество ионов, образующихся в единицу времени, больше. На экране эти участки отображаются в виде ярких точек. Иными словами, образование

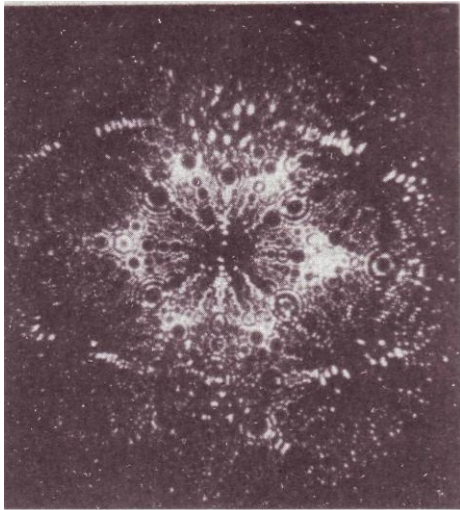


Рис. 2.6. Ионно-полевое изображение острия вольфрамовой иглы [7]

контрастного изображения поверхности определяется наличием у нее локального микрорельефа. Другим фактором, влияющим на контраст, является электронная природа атома, так, например, в Co-Pt-сплаве более электроотрицательные атомы Pt отображаются как яркие точки, а находящиеся рядом атомы Co не видны.

На рис. 2.6 в качестве примера показано автоионное изображение острия вольфрамовой иглы. Путем соответствующей обработки формируемых изображений можно получать информацию о структуре металлов на атомарном уровне: дефекты кристаллического строения и их поведение – возникновение, перемещение, взаимодействие, исчезновение.

2.3. Зондовая микроскопия

Сканирующий зондовый микроскоп (СЗМ) состоит из следующих основных компонентов (рис. 2.7): зонд; пьезоэлектрические двигатели для прецизионного перемещения зонда над поверхностью исследуемого образца; генератор развертки, подающий напряжения на пьезоэлектрические двигатели, обеспечивающие сканирование зонда в горизонтальной плоскости (в направлениях x и y); электронный сенсор, детектирующий величину локального взаимодействия между зондом и образцом; компаратор, сравнивающий текущий сигнал в цепи сенсора $V(t)$ с изначально заданным V_s и, при его отклонении, вырабатывающий корректирующий сигнал V_{fb} ; электронная цепь обратной связи, управляющая положением зонда по вертикальной оси z ; компьютер, управляющий процессом сканирования и получением изображения $z(x,y)$.

В основе СЗМ-техники лежит детектирование локального взаимодействия, возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении до расстояния $\sim \lambda$, где λ – характерная длина затухания взаимодействия “зонд-образец”. В зависимости от природы взаимодействия “зонд-образец” различают следующие основные виды микроскопов:

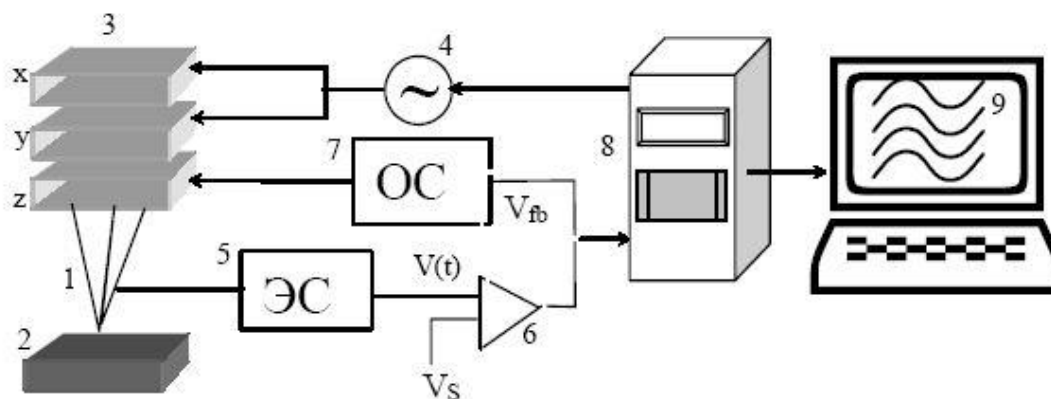


Рис. 2.7. Общая схема сканирующего зондового микроскопа [8]

1 – зонд, 2 – образец, 3 – пьезоэлектрические двигатели x , y , z , 4 – генератор напряжения развертки, 5 – электронный сенсор; 6 – компаратор; 7 – электронная цепь обратной связи; 8 – компьютер, 9 – изображение

- сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – детектируется ток вторичных и отраженных электронов,
- сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – детектируется туннельный ток,
- сканирующий силовой микроскоп (ССМ) – детектируется силовое взаимодействие,
- сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП) – детектируется электромагнитное излучение.

Сканирующая силовая микроскопия, в свою очередь, подразделяется на атомно-силовую микроскопию (АСМ), магнитно-силовую микроскопию (МСМ) и другие – в зависимости от вида силового взаимодействия.

Двумя важнейшими методами сканирующей зондовой микроскопии являются сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия. Именно с этими методами связывается основной прогресс в развитии техники наноструктурных исследований.

При измерении туннельного тока в туннельном сенсоре используется преобразователь ток-напряжение (ПТН), включенный в цепь протекания тока между зондом и образцом (рис. 2.8). Возможны два варианта включения: с

заземленным зондом (напряжение смещения подается на образец относительно заземленного зонда) и с заземленным образцом (напряжение смещения прикладывается к зонду относительно образца).

Датчиком силового взаимодействия обычно является кремниевый кантилевер (от англ. cantilever – консоль) с оптической схемой регистрации величины изгиба кантилевера, возникающего вследствие силового взаимодействия между образцом и зондом, расположенным на конце кантилевера (рис. 2.9).

Различают контактный, неконтактный и прерывисто-контактный (“полу-контактный”) режимы силовой микроскопии.

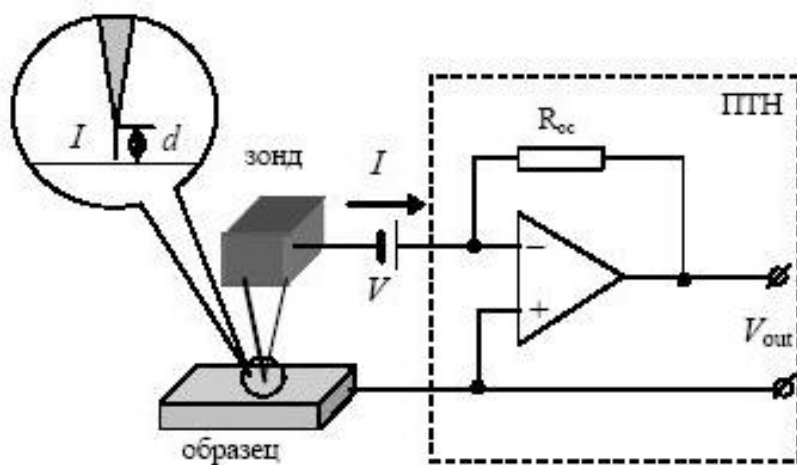


Рис. 2.8. Схема туннельного сенсора [8]

При использовании контактного режима зонд упирается в образец. В этом случае при изгибе кантилевера под действием контактных сил отраженный от него луч лазера смещается относительно центра квадрантного фотодетектора, так что отклонение кан-

тилевера может быть определено по относительному изменению освещенности верхней и нижней половинок фотодетектора.

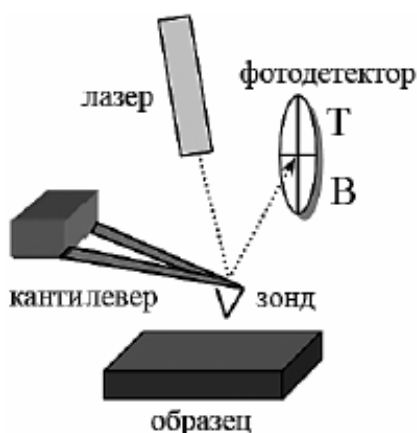


Рис. 2.9. Схема силового сенсора [8]

При использовании неконтактного режима зонд удален от поверхности и находится в области действия дальнodelствующих сил. В этом случае силы притяжения и их градиенты оказываются слабее отталкивающих контактных сил, поэтому для их детектирования обычно используется модуляционная методика. Для этого кантилевер раскачивается с помощью пьезовибратора по вертикали на резонансной частоте. Вдали от поверхности амплитуда колебаний кантилевера имеет максимальную ве-

личину, однако по мере приближения к поверхности вследствие действия градиента сил притяжения резонансная частота колебаний кантилевера изменяется. При этом уменьшается амплитуда его колебаний, которая регистрируется с помощью оптической системы по относительному изменению переменной освещенности верхней и нижней половинок фотодетектора.

При использовании “полуконтактного” режима также применяется модуляционная методика измерения силового взаимодействия. В этом случае зонд частично касается поверхности, находясь попеременно как в области притяжения, так и в области отталкивания.

Существуют и другие, более простые, способы детектирования силового взаимодействия, при которых происходит прямое преобразование силового взаимодействия в электрический сигнал, например, способ, основанный на использовании прямого пьезоэффекта, когда изгиб пьезоматериала под действием силового взаимодействия приводит к появлению электрического сигнала.

Прецизионное механическое сканирование зондом исследуемого образца путем перемещения зонда относительно неподвижного образца или перемещения образца относительно неподвижного зонда используются пьезоэлектрические двигатели. Работа таких двигателей обычно основана на использо-

вании обратного пьезоэффекта, который заключается в изменении размеров пьезоматериала под действием электрического поля. Чаще всего в качестве пьезоматериала применяют пьезокерамику типа ЦТС (цирконат-титанат свинца $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ с различными добавками).

Процесс сканирования поверхности имеет сходство с движением электронного луча по экрану в электроннолучевой трубке: зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направлении

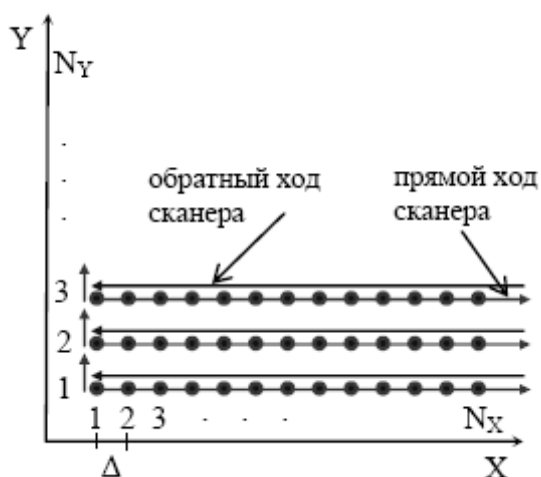


Рис. 2.10. Схема процесса сканирования [8]

(строчная развертка), затем переходит на следующую строку (кадровая развертка) (рис. 3.10). Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, подаваемых с генератора развертки.

2.3.1. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) по принципу действия похожи на обычный телевизор с электронно-лучевой трубкой. Идея СЭМ-техники состоит в том, что поверхность образца сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником под напряжением порядка нескольких десятков киловольт. Отклонение пучка осуществляется магнитным, полем, создаваемым электрическим током в катушках. Магнитное поле, создаваемое катушкой, пропорционально приложенному к ней напряжению. Облучаемая при сканировании поверхность начинает излучать либо так называемые вторичные электроны, либо кванты света, которые регистрируются, усиливаются, преобразуются по интенсивности и т.п., после чего подаются на экран электронно-лучевой трубки, создавая видимое изображение поверхности.

Методы получения увеличенного изображения в сканирующих электронных микроскопах значительно отличаются от методов, используемых в просвечивающей электронной микроскопии. Сканируя исследуемую поверхность тонким, но достаточно интенсивным пучком электронов, и подавая сигналы от детектора вторичных и отраженных электронов на экран, можно получать увеличенное изображение поверхности. При этом, конечно же, необходимо согласовывать скорость сканирования поверхности и скорость сканирования экрана.

Облучающий пучок электронов, испускаемый электронной пушкой, проходит последовательно управляющую линзу-конденсор, отклоняющую катушку, линзу-объектив и создает на поверхности образца небольшое освещенное “пятно”, размеры которого можно регулировать управляющей системой. При этом возникают вторичные и отраженные электроны, число которых зависит от характеристик поверхности, таких как шероховатость, атомный состав, электрический потенциал освещаемого участка кристалла и т. п. Замеряя и анализируя интенсивность таких электронов, можно получить на экране увеличенную картину конкретного участка поверхности и переводить ее в фотографическое изображение. В СЭМ, также как и в ПЭМ, необходимо поддерживать высокий вакуум.

На рис. 2.11 показан важнейший узел СЭМ – отклоняющая система. На верхней врезке рисунка представлено пилообразное напряжение, подаваемое на пары катушек $I_1 - I_1$ и $I_2 - I_2$. Магнитное поле катушек отклоняет электронный пучок слева направо по направлению, указанному линией на образце. Переменные магнитные поля катушек $f_1 - f_1$ и $f_2 - f_2$ вызывают меньшие от-

клонения (от точки 1 к 1' и далее к 1''), представленные на нижней врезке рисунка. Таким образом, электронный пучок все время перемещается по образцу слева направо и обратно, постепенно смещаясь вниз и образуя растр, со временем покрывающий всю площадь кадра размерами $r \times r$.

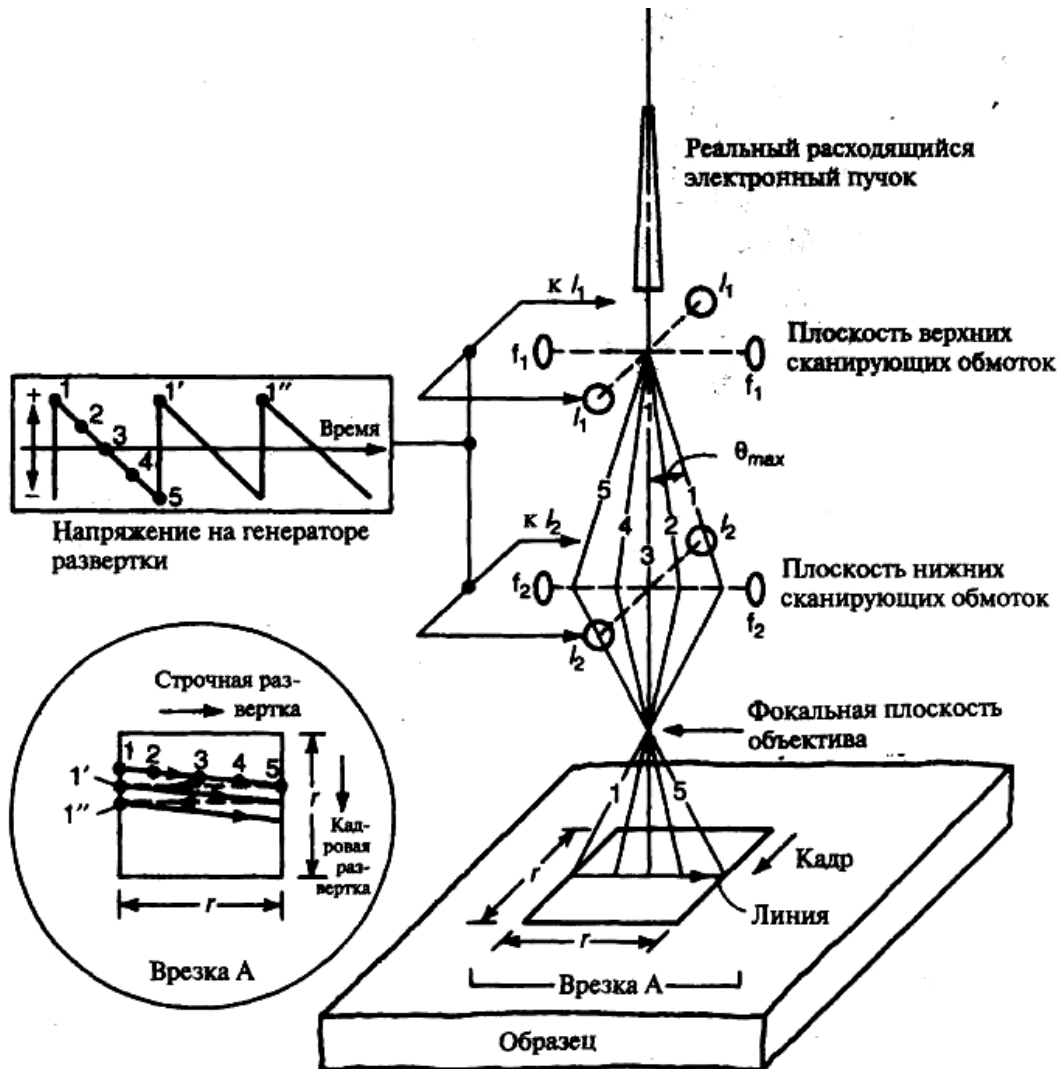


Рис. 2.11. Двойная отклоняющая система сканирующего электронного микроскопа [6]

Верхние катушки $I_1 - I_1$ отклоняют луч на угол θ , нижние катушки $I_2 - I_2$ отклоняют его назад на угол 2θ , так что электроны последовательно попадают на образец вдоль показанной линии. На верхней врезке приведено пилообразное напряжение, задающее ток в сканирующих катушках. На нижней врезке показана последовательность точек образца, соответствующая траекториям 1, 2, 3, 4, 5 электронного пучка, идущего вниз по оси микроскопа. Сканирующие катушки $f_1 - f_1$ и $f_2 - f_2$ обеспечивают смещение луча по последовательности точек 1 - 1' - 1'', показанных на нижней врезке.

Современная сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения позволяет различать объекты размерами 0,5 нм (рис. 2.12).

2.3.2 Сканирующая туннельная микроскопия

Схема СТМ показана на рис. 2.13. В качестве зонда используется остро заточенная металлическая игла. Предельное пространственное разрешение СТМ определяется радиусом закругления острия, которое может достигать нескольких ангстрем, а также его механической жесткостью. С уменьшением

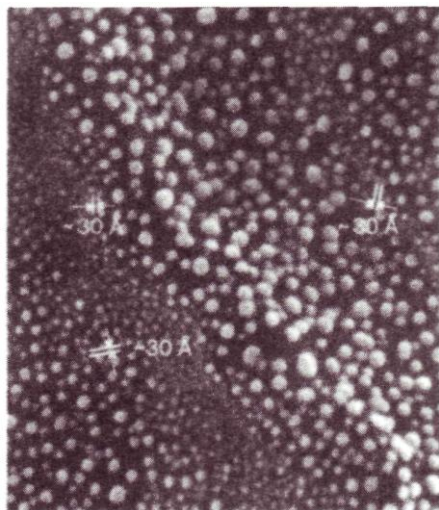


Рис. 2.12. СЭМ-изображение золотых частиц размером 3 нм на углеродной подложке [1]

механической жесткости зонда происходящие в нем механические, тепловые и квантовые флуктуации могут привести к существенному ухудшению разрешающей способности СТМ. Обычно зонды изготавливают из металлов с высокой твердостью и химической стойкостью, таких как вольфрам или платина.

Принцип действия СТМ основан на туннельном эффекте – квантовом переходе электронов через область, запрещенную классической механикой. В СТМ такой областью является зазор между острием зонда и ближайшей точкой на поверхности образца. Ширина этого зазора соответствует ширине туннельного перехода.

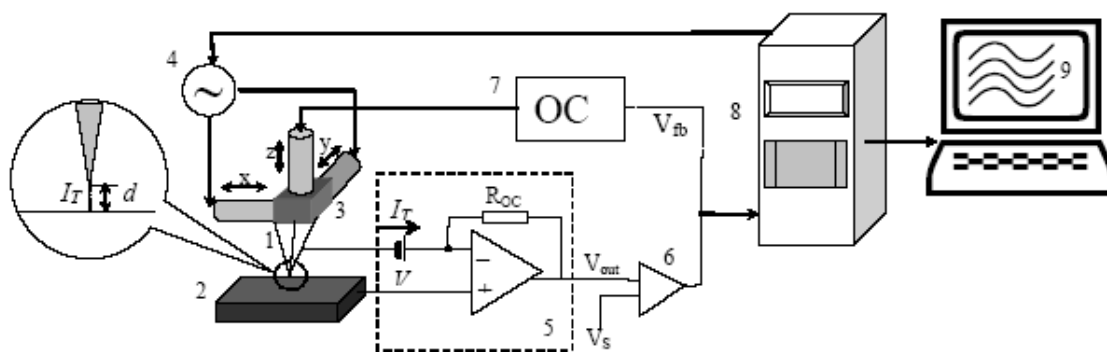


Рис. 2.13. Схема сканирующего туннельного микроскопа [7]

1 – зонд, 2 – образец, 3 – пьезоэлектрические двигатели x , y , z , 4 – генератор развертки x , y , 5 – туннельный сенсор, 6 – компаратор, 7 – электронная цепь обратной связи, 8 – компьютер, 9 – изображение $z(x,y)$

При наличии внешнего электрического напряжения, когда острие зонда оказывается на расстоянии $d =$ около 0,5 нм от образца, электроны из образца начинают туннелировать через промежуток в зонд или, наоборот, в образец –

в зависимости от знака напряжения. Возникающий при этом ток туннелирования изменяется экспоненциально с зазором зонд-образец и измеряется туннельным сенсором.

Физическую основу сканирующей туннельной микроскопии составляют явления, определяемые туннелированием электронов в зазоре между атомарно острым зондом и поверхностью анализируемого образца. Рассмотрим ситуацию, когда к поверхности электропроводящего образца подведен металлический зонд, заканчивающийся одним атомом. При расстоянии между ними, сравнимом с межатомным, т.е. 0,1–0,3 нм, волновые функции электронов, принадлежащих атому зонда и ближайших к нему атомов на поверхности образца, будут перекрываться, обеспечивая таким образом благоприятные условия для туннелирования электронов через этот зазор. В квазиклассическом приближении вероятность туннелирования в этих условиях W определяется, главным образом, величиной зазора z и приложенным напряжением V

$$W \sim \exp\left(-\frac{2}{\hbar} z \sqrt{2meV}\right) \quad (2.2)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, m – масса и e – заряд электрона.

Туннельный ток в зазоре пропорционален вероятности туннелирования. Он экспоненциально зависит от величины зазора и, следовательно, очень чувствителен к атомно-структурным неоднородностям на поверхности образца. За счет этого, перемещая зонд вдоль поверхности и контролируя протекающий по нему туннельный ток, можно анализировать топологию поверхности с атомным разрешением.

В сканирующем туннельном микроскопе эта идея реализуется следующим образом (рис. 2.14). Металлический зонд, обычно изготавливаемый из вольфрама, закрепляют в держателе, пространственное положение которого регулируется тремя пьезоэлементами с помощью подаваемого на них управляющего напряжения. Зонд подводят к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание туннельного тока, и пьезоэлементами, задающими его положение в плоскости xy , сканируют вдоль поверхности.

При этом системой обратной связи протекающий туннельный ток поддерживают постоянным, меняя соответствующим образом приложенное напряжение V . Зависимость $V(x,y)$ отражает атомный рельеф поверхности, если ее электронные свойства (работа выхода) однородны. Локальное изменение работы выхода, характерное для образцов, состоящих из разнородных по

своим свойствам атомов, учитывается с помощью дополнительной малой модуляции зазора между зондом и анализируемой поверхностью. Таким образом удастся не только «увидеть» расположение атомов на поверхности, но и различить области разного атомного состава. Вертикальное разрешение достигает 0,01-0,05 нм, горизонтальное – 0,3 нм. Размер анализируемой поверхности обычно составляет сотни микрометров. Ограничением метода является необходимость хороших электропроводящих свойств у исследуемого материала, для того чтобы обеспечить протекание достаточного для регистрации туннельного тока.

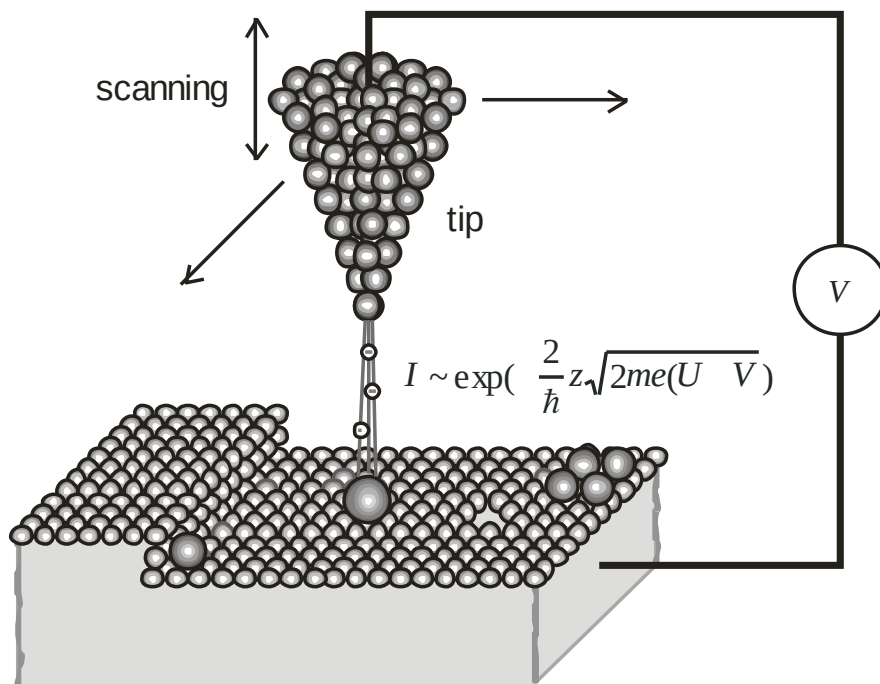


Рис. 2.14. Относительное расположение зонда и подложки в сканирующем туннельном микроскопе [9]

СТМ может работать в двух следующих режимах, определяемых характером движения зонда над поверхностью: в режиме постоянной высоты или в режиме постоянного туннельного тока (рис. 2. 15).

В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время меняется. Цепь обратной связи используется для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключается. Изменения зазора зонд-поверхность отражаются в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. В связи с этим более удобен режим постоянного тока, когда цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью, а изучаемым сигналом является вертикальное сме-

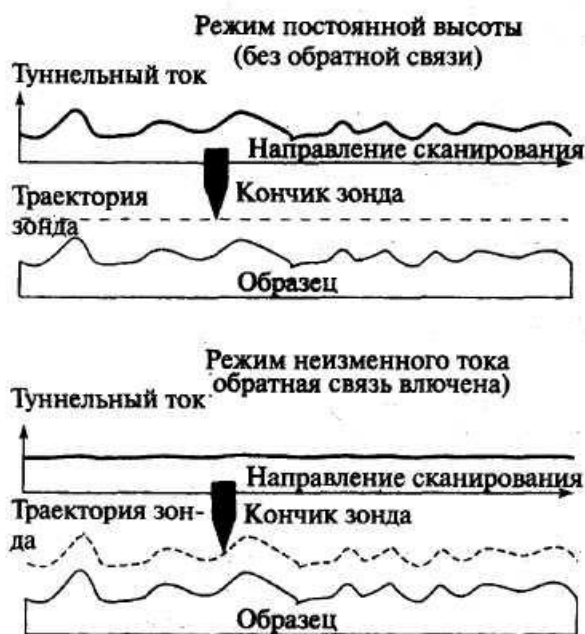


Рис. 2.15. Режимы постоянной высоты (вверху) и постоянного тока (внизу) сканирующего туннельного микроскопа [8]

щение зонда. Такой режим работы поддерживает ширину туннельного барьера при движении вдоль поверхности на одном и том же значении.

2.3.3. Атомно-силовая микроскопия

Основной недостаток сканирующей туннельной микроскопии – возможность исследования только проводящих образцов. Атомно-силовая микроскопия позволяет исследовать как проводящие, так и непроводящие образцы. Основное различие между STM и AFM состоит

в том, что первый измеряет туннельный ток между зондом и поверхностью, а второй – силу взаимодействия между ними.

Принцип действия АСМ основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. В АСМ такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней остриё зонда. При приближении зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию наиболее дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса, которые обусловлены способностью нейтральных атомов поляризоваться под влиянием электрического поля. Притягивающие силы могут быть также обусловлены электростатическим взаимодействием. При дальнейшем уменьшении расстояния R между зондом и образцом возникают силы отталкивания, которые обусловлены взаимодействием электронных оболочек ближайших атомов, когда значение R станет меньше среднего межатомного расстояния, а затем, при последующем сближении атомов, – кулоновскими силами отталкивания атомных ядер.

Значение силы F , регистрируемой АСМ, определяется выражением

$$F = \frac{C_1}{R^{13}} + \frac{C_2}{R^7} \quad (2.3)$$

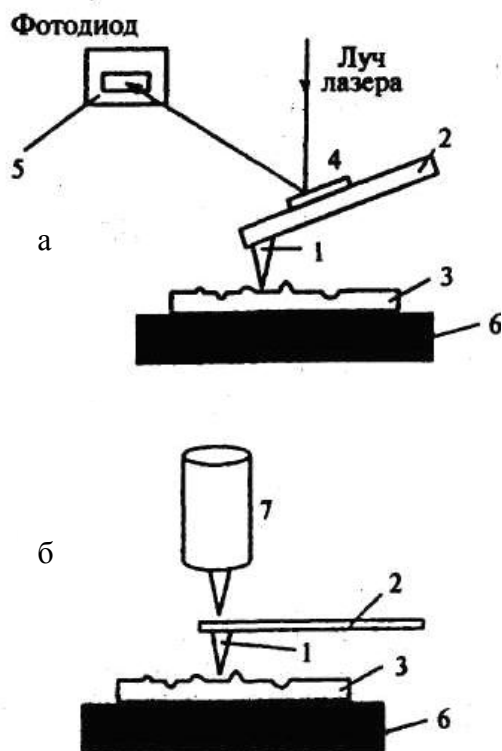


Рис. 2.16. Схема атомно-силового микроскопа [5]

Системы регистрации перемещения зонда: оптическая (а) и с помощью туннельного зонда (б)
 1 – зонд, 2 – кантилевер,
 3 – исследуемая поверхность,
 4 – зеркало, 5 – фотодиод,
 6 – пьезодвигатель, 7 – туннельный зонд

где C_1 , C_2 – константы [4]. Первый член в уравнении (2.3) соответствует короткодействующим силам отталкивания, а второй – дальнодействующим силам притяжения.

Вертикальные перемещения зонда АСМ могут регистрироваться либо с помощью оптической системы (рис. 2.16, а), либо с помощью туннельного зонда (рис. 2.16, б). Типичная конструкция кремниевого кантилевера АСМ показана на рис. 2.17.

На рис. 2.18 в качестве примера показано трехмерное представление АСМ-изображения наноструктуры, образованной атомами Cr на поверхности SiO_2 . Образец изготовлен методом лазерного напыления атомов хрома в присутствии стоячей волны на поверхности, что привело к наблюдаемой упорядоченной последовательности пиков и долин на поверхности (расстояние между пиками 212,78 нм, высота пиков 8 нм).

В атомной силовой микроскопии вместо туннельного тока для анализа поверхности регистрируются силы межатомного взаимодействия в зазоре зонд-подложка. Для определения этих сил острый зонд закрепляют на упругой консоли, как это показано на рис. 2.19.

Отклонение консоли с высокой степенью точности пропорционально действующей на нее силе. Это отклонение регистрируется с высокой точностью оптическими (например, лазерной интерференцией) или электронными (например, зондом сканирующего туннельного микроскопа) методами. При сканировании зонда

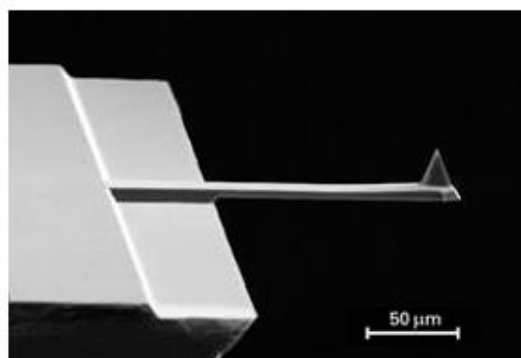


Рис. 2.17. Кантилевер атомно-силового микроскопа [8]

вдоль анализируемой поверхности сигнал об отклонении консоли дает информацию о распределении атомных и молекулярных сил по поверхности образца, а следовательно, о расположении и природе поверхностных атомов.

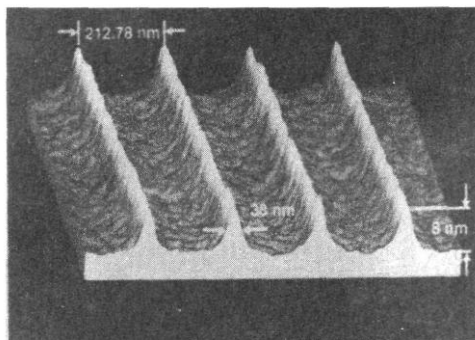
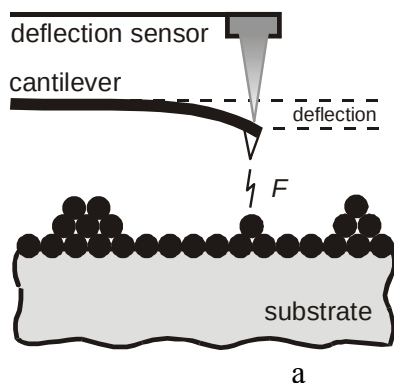


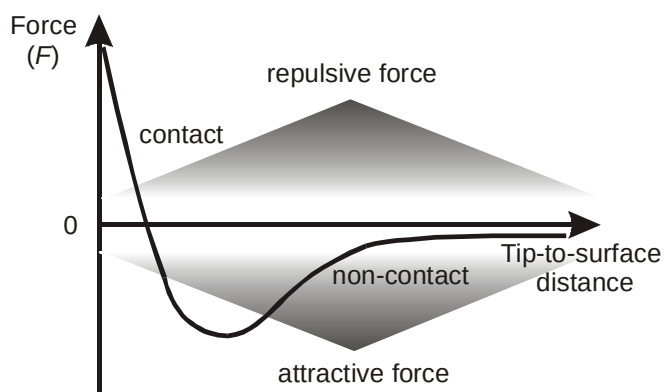
Рис. 2.18. Трехмерное АСМ-изображение наноструктуры, сформированной атомами Cr на SiO_2 подложке [6]

Атомная силовая микроскопия, в отличие от сканирующей туннельной микроскопии, не чувствительна к электронным свойствам подложки. Поэтому она может быть использована для анализа поверхности как проводниковых материалов, так и диэлектрических.

Атомную силовую микроскопию обычно проводят в контактном режиме, в котором зонд контактирует с анализируемой поверхностью. При этом на зонд действует сила отталкивания величиной порядка 10^{-9} Н. Эта сила задается пьезоэлектрическим элементом позиционирования, толкающим зонд к поверхности. Бесконтактный режим с зазором (5-15 нм) используется, когда имеется опасность того, что зонд может изменить (повредить) поверхность.



а



б

Рис. 2.19. Относительное расположение зонда и подложки (а) и регистрируемый эффект в атомном силовом микроскопе (б) [9]

Контролируя возмущение, создаваемое зондом у поверхности образца, возможно осуществлять управляемую локальную модификацию этой поверхности с атомным разрешением. Этому способствуют экстремальные условия, которые можно реализовать у острия зонда, а именно – электрические поля напряженностью до 10^9 В/м – и пропускать токи с плотностью до

10^7 А/см². Манипулирование индивидуальными атомами – атомная инженерия, безмасочное локальное окисление и осаждение материалов, низкоэнергетическая электронно-лучевая литография – реализованы с использованием сканирующих зондов.

2.3.4 Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля

Основным элементом сканирующего оптического микроскопа ближнего поля (СОМБП) является зонд в виде оптического волновода (оптоволоконна), сужающегося на конце, обращенном к облучаемой поверхности, до очень малого диаметра, меньшего длины волны падающего света (рис. 2.20) [8]. Кончик зонда устанавливается соответственно на очень малом расстоянии от облучаемой поверхности, также не превышающем длины волны падающего света, исходящего от лазера. В этих условиях в области ближнего поля возникают так называемые “постоянно рождающиеся” волны, обусловленные полным отражением света от поверхности, в чем и заключается принцип работы такого микроскопа [8].

Интенсивность излучения резко падает с увеличением расстояния от по-

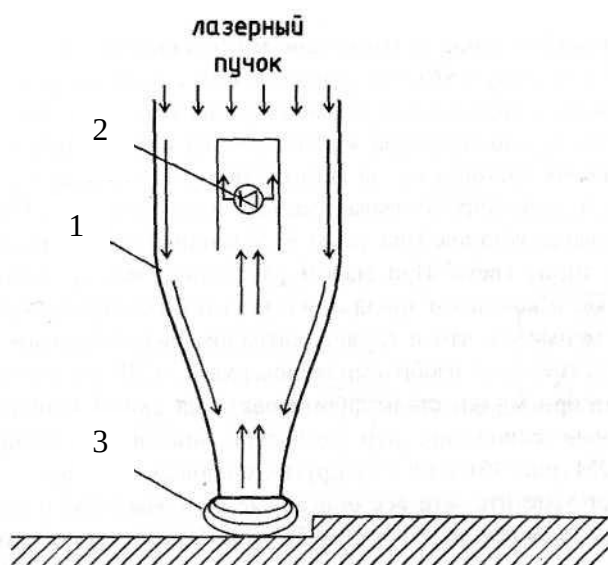


Рис. 2.20. Схема сканирующего оптического микроскопа ближнего поля [10]

- 1- оптический волновод, сужающийся к нижнему концу;
- 2 - фотоприемник;
- 3 - световое поле открытого конца волновода с диаметром меньше длины волны света

верхности, однако длина его волны при этом не изменяется. Вместе с тем при достаточно малом расстоянии между исследуемой поверхностью и кончиком волновода амплитуда и фаза отраженной световой волны меняются, что и служит сигналом, используемым при построении трехмерного изображения поверхности. Отраженное излучение регистрируется фотоприемником.

Метод СОМБП позволяет получать оптическую информацию о строении поверхности образца в нанометровом масштабе, поэтому его перспективно применять при исследовании и создании оптических запоминающих

устройств со сверхвысокой плотностью записи, а также в технологиях лазерной микро- и нанообработки поверхностей.

Метод СОМБП позволяет сканировать поверхность образца, аналогично туннельному и атомарно-силовому микроскопу, а его разрешающая способность при этом соответствует длинам “порождаемых” волн.

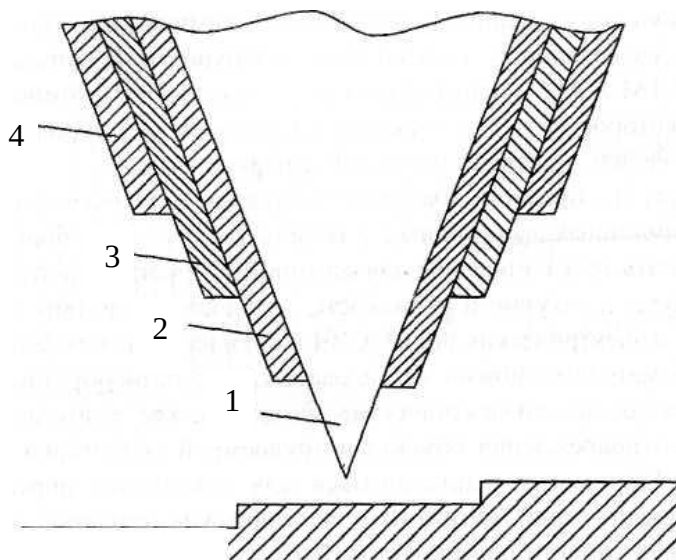


Рис. 2.21. Схема комбинированного АСМ-СОМБП зонда [8]

1 – острие зонда, 2-4 – напыленные гетерослои, образующие лазер, фотоприемник, термопару и т.д.

Достоинством этого метода является то, что при его использовании исключается повреждение исследуемой поверхности, однако ввиду присущих ему ограничений (самое сильное из которых – недостаточно высокое пространственное разрешение, как правило, не лучше 10 нм), он не получил такого распространения как методы СТМ и АСМ. В то же время возможно дальнейшее совершенствование метода СОМБП, в частности,

путем его комбинирования с методом АСМ. Для этого следует совместить острие зонда АСМ с лазером и фотоприемником (рис. 2.21).

2.4. Дифракционный анализ

К методам дифракционного анализа относятся рентгеновский структурный анализ, основанный на дифракции рентгеновских лучей, и электронография, основанная на дифракции электронов.

Рентгеновский структурный анализ позволяет исследовать структуру вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей.

Электронография – это метод изучения структуры вещества, основанный на исследовании рассеяния образцом ускоренных электронов.

2.4.1. Рентгеновская дифракция

Дифракция рентгеновских лучей – это явление, возникающее при упругом рассеянии рентгеновского излучения в кристаллах и состоящее в появлении отклоненных (дифрагированных) лучей, распространяющихся под определенными углами к первичному пучку. Она обусловлена пространственной когерентностью между вторичными волнами излучения, возникшими при рассеянии первичного излучения на электронах различных атомов. В некоторых направлениях, определяемых соотношением между длиной волны излучения и межатомными расстояниями в веществе, вторичные волны складываются, находясь в одинаковой фазе, в результате чего создается интенсивный дифракционный луч. Дифракционная картина может быть зафиксирована на фотопленке; ее вид зависит от структуры объекта и экспериментального метода. Например, рентгенограммы от монокристаллов (лауэграммы) образованы закономерно расположенными пятнами (рефлексами), от поликристаллов (дебаеграммы) – системой концентрических окружностей, от аморфных тел, жидкостей и газов – совокупностью диффузионных ореолов вокруг центрального пятна (аналогичный вид имеют электронограммы, образующиеся при дифракции электронов).

Возможные направления возникновения максимумов интенсивности упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения при дифракции рентгеновских лучей определяет условие Лауэ:

$$\begin{aligned}a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= h\lambda, \\c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= h\lambda,\end{aligned}\tag{2.4}$$

где a, b, c – периоды кристаллической решетки по трем осям, $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – углы, образуемые падающим, а α, β, γ – рассеянным лучом с осями кристалла, h, k, l – целые числа, λ – длина волны рентгеновского излучения.

С уравнениями Лауэ согласуется и может быть получено непосредственно из них условие Брэгга-Вульфа: разность хода между двумя лучами, отраженными от соседних атомных плоскостей, равная $2d \sin\theta$, должна быть кратной целому числу длин волн:

$$2d \sin\theta = m\lambda,\tag{2.5}$$

где m – целое положительное число, называемое порядком отражения.

Условие Брэгга-Вульфа позволяет определить межплоскостные расстояния d в кристалле, поскольку λ обычно известна, а угол θ (брэгговский угол) можно измерить экспериментально.

Интенсивность дифрагированного луча определяется атомными факторами (способностью изолированного атома когерентно рассеивать рентгеновское излучение, которая зависит от электронной плотности атомов) и структурным фактором (способностью одной элементарной ячейки кристалла когерентно рассеивать рентгеновское излучение, которая зависит от расположения атомов в элементарной ячейке), а также интенсивностью тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. На нее влияют также размеры и форма объекта, степень совершенства кристалла и другие характеристики.

Структурный фактор $F(h,k,l)$ определяется как сумма атомных факторов с учетом имеющихся пространственных сдвигов фаз между волнами, рассеянными различными атомами. Он зависит от числа атомов в элементарной ячейке и их координат. Интенсивность $I(h,k,l)$ дифракционного максимума с индексами h,k,l пропорциональна квадрату модуля соответствующего структурного фактора:

$$I(h,k,l) \sim |F(h,k,l)|^2. \quad (2.66)$$

Связь структурного фактора с индивидуальными свойствами каждой кристаллической структуры лежит в основе структурных исследований кристаллов. Так, в зависимости от симметрии расположения атомов в элементарной кристаллической ячейке в тех или иных из разрешенных условием Брэгга-Вульфа направлениях рассеянные атомами волны могут взаимно погаситься, так что интенсивности $I(h,k,l)$ соответствующих дифракционных максимумов обращаются в нуль. По тому, какие именно дифракционные максимумы исчезли, можно определить пространственную группу симметрии кристалла. Зная структурные факторы для дифракционных отражений h,k,l , можно построить распределение электронной плотности кристалла, что служит теоретической основой структурного анализа кристаллов.

Для создания условий дифракции и регистрации излучения служат рентгеновские камеры, гониометры и дифрактометры. В рентгеновской камере дифракционная картина регистрируется на фотопленке, в рентгеновском дифрактометре – с помощью специальных детекторов. Рентгеновские гонио-

метры служат для установки образца в положения, соответствующие условиям возникновения дифракции рентгеновских лучей, и являются составной частью дифрактометров. Источником рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки – электровакуумные приборы, в которых излучение возникает при взаимодействии испускаемых катодом электронов с веществом анода. При этом энергия электронов, ускоренных электрическим полем, частично переходит в энергию рентгеновского излучения.

Методами рентгеноструктурного анализа определяют тип симметрии кристалла, направление его кристаллографических осей, выявляют в нем внутренние напряжения и некоторые другие дефекты структуры; устанавливают параметры элементарной ячейки кристалла. В случае исследования поликристаллов производят идентификацию соединений, определяют фазовый состав, размеры и преимущественную ориентацию зерен в веществе, контролируют напряжения, пространственные неоднородности вещества и т.п.

Для исследования структуры поликристаллических материалов используется метод Дебая-Шеррера. В этом методе тонкий пучок монохроматического рентгеновского излучения падает на образец, который рассеивает из-

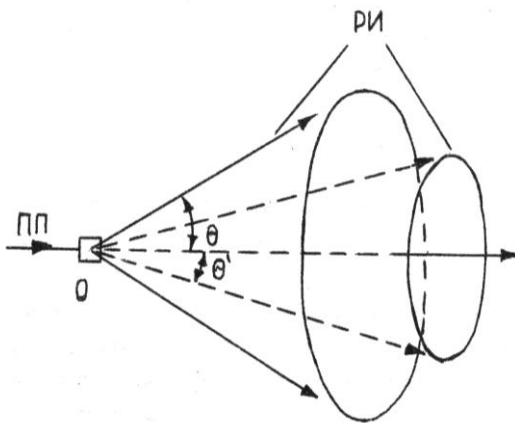


Рис. 3.22. Рассеяние первичного рентгеновского излучения ПП на поликристаллическом образце О [11]

Рассеянное излучение РИ направлено к ПП под углами θ и θ'

лучение вдоль образующих соосных конусов с углом раствора θ (рис. 2.22). При этом излучение рассеивается только теми кристаллитами, которые ориентированы в пространстве так, что для них при данной длине волны излучения выполняется условие Брэгга-Вульфа. Поскольку это условие может одновременно выполняться для нескольких семейств кристаллографических плоскостей, то возникает совокупность дифракционных конусов с различными углами раствора 2θ . Для того чтобы все кристаллиты последовательно вывести в

отражающее положение, образец равномерно вращают вокруг оси, перпендикулярной направлению первичного пучка. Рассеянное излучение регистрируется на фотопленке (дебаеграмма) в цилиндрической рентгеновской каме-

ре. В рентгеновском дифрактометре дифракционные максимумы регистрируются фотоэлектрическим или ионизационным приемником.

Область исследований, занимающаяся решением разнообразных задач материаловедения на основе рентгеновских дифракционных методов, называется рентгенографией материалов. Особый интерес представляет применение рентгенографии для определения размеров кристаллитов поликристаллических материалов, в том числе в аморфных материалах. Средний объем кристаллита равен отношению объема образца к числу N кристаллитов, участвующих в отражении рентгеновских лучей. В свою очередь, число N определяется числом n точечных рефлексов, составляющих дебаевское кольцо рентгенограммы:

$$N = 2n/a \cos \theta. \quad (2.7)$$

Рентгенография позволяет исследовать фазовый состав материала. Каждая фаза данного вещества дает на рентгенограмме характерное отражение, что позволяет осуществлять качественный фазовый анализ. В количественном фазовом анализе по отношению интенсивностей отражений определенной фазы и эталона, находящегося в смеси, находят концентрацию фаз.

2.4.2. Дифракция электронов

Дифракция электронов оставляет физическую основу изучения атомной структуры кристаллов – электронографии. При прохождении через вещество электроны, обладающие волновыми свойствами, взаимодействуют с атомами, в результате чего образуются дифрагированные пучки, интенсивность и расположение которых связаны с атомной структурой образца и другими структурными параметрами. Рассеяние электронов определяется электростатическим потенциалом атомов, максимумы которого отвечают положениям атомных ядер.

Дифракция электронов может быть понята на основе квантовомеханических представлений о микрочастице как о волне. Основные закономерности дифракции микрочастиц аналогичны закономерностям дифракции рентгеновских лучей.

В электронографах (как и в электронных микроскопах) формируется узкий пучок ускоренных электронов. Он направляется на объект и рассеива-

ется им, дифракционная картина (электронограмма) либо фотографируется, либо регистрируется электронным устройством. Основными вариантами метода являются дифракция быстрых электронов (ускоряющее напряжение от 30-50 кВ и более) и дифракция медленных электронов (ускоряющее напряжение от нескольких вольт до немногих сотен вольт).

Сильное взаимодействие электронов с веществом ограничивает толщину просвечиваемых образцов десятыми долями микрона. Поэтому методами электронографии изучают атомную структуру образцов значительно меньших размеров, чем в рентгенографии. Электронограммы образованы точками или пятнами (рефлексами). Вид электронограмм при дифракции быстрых электронов зависит от характера исследуемых объектов.

В основе электронографического определения элементарной кристаллической ячейки и симметрии кристалла лежит измерение расположения рефлексов на электронограммах. Межплоскостное расстояние $d = L\lambda/r$, где L – расстояние от образца до фотопластинки, λ – длина волны де Бройля электрона, r – расстояние от рефлекса до центрального пятна на электронограмме. При помощи электронографии изучают структуру дефектных кристаллов. В комплексе с электронной микроскопией она позволяет изучать фазовый состав и степень совершенства структуры тонких кристаллических пленок, используемых в различных областях современной техники.

Электронография особенно широко применяется для исследования структуры поверхностного слоя вещества. Это связано с тем, что благодаря сильному взаимодействию электронов с веществом глубина проникновения их в исследуемый образец крайне мала.

2.5. Спектральный анализ

Методы спектрального анализа – это физические методы качественного и количественного определения состава вещества, основанные на получении и исследовании его спектров. Основа спектрального анализа – спектроскопия атомов и молекул, его классифицируют по целям анализа и видам спектров. Спектр – это совокупность колебаний, на которые может быть разложено данное сложное колебание. Спектроскопия представляет собой раздел физики, посвященный изучению спектров электромагнитного излучения. Методами спектроскопии изучают уровни энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, а также квантовые переходы ме-

жду уровнями энергии, что дает важную информацию о строении и свойствах вещества. Атомные спектры получаются при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах). Молекулярные спектры испускания, поглощения и комбинационного рассеяния света принадлежат свободным или слабо связанным между собой молекулам. Они гораздо сложнее атомных спектров, что определяется большой сложностью внутренних движений в молекуле, так как кроме движения электронов относительно двух или более ядер в молекуле происходит колебательное движение ядер (вместе с окружающими их электронами) около положения равновесия и вращательное движение ее как целого. Электронному, колебательному и вращательному движениям молекулы соответствуют три типа уровней энергии и три типа молекулярных спектров.

Спектроскопия в зависимости от диапазона длин электромагнитных волн подразделяется на радиоспектроскопию; оптическую, в том числе инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию; рентгеновскую спектроскопию. Одним из разделов ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии является фотоэлектронная спектроскопия. Особую область исследований представляет ядерная спектроскопия, в которую включают гамма-, альфа- и бета-спектроскопии; из них только гамма-спектроскопия относится к спектроскопии электромагнитного излучения.

Атомный спектральный анализ (АСА) определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения; молекулярный спектральный анализ (МСА) – молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света. Эмиссионный спектральный анализ производят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул, возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от гамма-излучения до радиоволнового; абсорбционный – осуществляют по спектрам поглощения анализируемых объектов (атомов, молекул, ионов вещества).

Атомный спектральный анализ

Качественный АСА осуществляют сопоставлением полученного спектра исследуемого вещества со спектральными линиями элементов, приведенными в специальных таблицах и атласах. В основе количественного АСА лежит соотношение, связывающее концентрацию определяемого элемента с отношением интенсивностей линий определяемой примеси и линии сравнения.

В эмиссионном АСА для получения спектров испускания исследуемого вещества отбирают представительную пробу, отражающую его состав, и вводят ее в источник излучения (атомизатор). Здесь твердые и жидкие пробы испаряются, соединение диссоциирует и свободные атомы (ионы) переходят в возбужденное состояние. Испускаемое ими излучение раскладывается в спектр и регистрируется с помощью спектрального прибора. Для возбуждения спектра в АСА используют различные источники света и соответственно различные способы введения в них образцов. Первым искусственным источником света в АСА было пламя газовой горелки. В эмиссионном АСА широко используются электрические источники света, в частности, электрическая дуга и другие виды разрядов. С помощью различных приемов введения анализируемых веществ в плазму этих разрядов (продувка порошков, распыление растворов и т.д.) значительно повышается относительная точность анализа (до 0,5-3%).

В абсорбционном АСА пробу также испаряют в атомизаторе (в пламени, плазме разряда). Свет от источника дискретного излучения, проходя через пар вещества, ослабляется, и по степени ослабления интенсивностей линий определяемого элемента судят о концентрации его в пробе.

АСА позволяет проводить измерение изотопного состава благодаря изотопному сдвигу спектральных линий. К АСА относится также анализ элементного состава вещества по рентгеновским спектрам (рентгеновский спектральный анализ), по спектрам оже- и фотоэлектронов (оже-спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия) и т.п.

Молекулярный спектральный анализ

В основе МСА лежит качественное и количественное сравнение измеренного спектра исследуемого образца со спектрами индивидуальных веществ. Соответственно различают качественный и количественный МСА. В МСА используют различные виды молекулярных спектров: вращательные (микроволновая и длинноволновая ИК области спектра), колебательные и колебательно-вращательные (спектры поглощения и излучения в средней ИК области, спектры комбинационного рассеяния света (КРС), спектры ИК флуоресценции), электронные, электронно-колебательные и электронно-колебательно-вращательные (спектры поглощения и пропускания в видимой и УФ областях, спектры флуоресценции).

Качественный МСА устанавливает молекулярный состав исследуемого образца. Спектр молекулы является его однозначной характеристикой. Чаще всего используют спектры ИК поглощения и КРС веществ в жидком и твердом состояниях, а также спектры поглощения в видимой и УФ областях. Широкому внедрению метода КРС способствовало применение для их возбуждения лазерного излучения.

Количественный МСА по спектрам поглощения основан на законе Бугера-Ламберта-Бера, устанавливающем связь между интенсивностями падающего и прошедшего через вещество света в зависимости от толщины поглощающего слоя и концентрации вещества. Согласно этому закону, если интенсивность пучка, падающего на слой вещества толщиной L , равна I_0 , то интенсивность пучка на выходе из слоя

$$I(L) = I_0 \exp(-kL), \quad (2.8)$$

где k – показатель поглощения, различный для разных длин волн λ .

Для растворов k можно представить в виде произведения концентрации поглощающего вещества C на удельный показатель поглощения χ , характеризующий ослаблений пучка света в растворе единичной концентрации и зависящий от природы и состояния вещества и от λ . Тогда этот закон записывается в виде:

$$I(L) = I_0 \exp(-\chi CL). \quad (2.9)$$

Этот закон используется для определения концентрации вещества путем измерения поглощения, которое может быть выполнено очень точно. Увеличивая толщину слоя L , можно определять ничтожно малые концентрации вещества. Важное условие успешного проведения количественного МСА – независимость χ от C и постоянство χ в измеряемом интервале частот.

Для количественного МСА обычно пользуются спектрофотометрами. Если полоса поглощения исследуемого вещества достаточно изолирована и свободна от наложения полос других компонентов смеси, исследуемый спектральный участок можно выделить, например, при помощи светофильтра.

При количественном МСА по спектрам КРС чаще всего интенсивность линий определяемого компонента смеси сравнивают с интенсивностью некоторой линии стандартного вещества, измеренной в тех же условиях.

Среди других методов качественного и количественного МСА наибольшей чувствительностью обладает флуоресцентный анализ, однако он уступает методам колебательной спектроскопии в универсальности и избирательности. Количественный МСА по спектрам флуоресценции основан на сравнении свечения раствора исследуемого образца со свечением ряда эталонных растворов близкой концентрации.

2.5.1. Рентгеновская спектроскопия

Метод рентгеновской спектроскопии представляет собой элементный анализ вещества по его рентгеновским спектрам. Качественный анализ выполняют по спектральному положению характеристических линий в спектре испускания исследуемого образца, его основа – закон Мозли, устанавливающий связь между частотой характеристического рентгеновского излучения элемента и его атомным номером; количественный анализ осуществляют по интенсивностям этих линий. Методом рентгеновского спектрального анализа могут быть определены все элементы с атомным номером $Z \geq 11$ (в некоторых случаях и более легкие). Порог чувствительности метода в большинстве случаев 10^{-2} - $10^{-4}\%$, продолжительность – несколько минут (вместе с подготовкой пробы). Метод не разрушает пробу.

Наиболее распространенный вид метода – анализ состава материалов по их флуоресцентному рентгеновскому излучению – выполняется по относительной интенсивности линий, которая измеряется с высокой точностью рентгеновской спектральной аппаратурой. На основе общей теории анализа разработано несколько частных методов. При отсутствии в пробе мешающих элементов применяют метод внешнего стандарта: измеряют интенсивность аналитической линии и по аналитическому графику образца известного состава (стандарта) находят концентрацию исследуемого элемента в пробе. Для многокомпонентных проб применяют метод внутреннего стандарта, в котором ординатой аналитического графика служит отношение интенсивностей определяемого элемента и внутреннего стандарта – добавленного в пробу в определенной концентрации элемента, соседнего в периодической системе элементов с определяемым. Иногда применяют метод добавок в пробу определяемого элемента или наполнителя в известном количестве. По изменению интенсивности аналитической линии можно определить первоначальную концентрацию элемента.

Особый интерес представляет метод рентгеновского микроанализа (электронно-зондовый микроанализ), который выполняют с помощью электронно-зондового микроанализатора по рентгеновскому спектру исследуемого участка. Этот метод является комбинацией рентгеноспектрального анализа и растровой электронной микроскопии. Он находит применение там, где требуется определить состав образца в микрообъемах или его топографию.

При этом можно решать следующие задачи: исследование поверхности излома; качественный и количественный анализ химического состава для идентификации различных фаз включений; анализ распределения элементов, включая исследование диффузионных зон; определение толщины слоев; выявление ферромагнитных и ферроэлектрических доменов и т.п..

В этом методе тонко сфокусированный электронный луч попадает на поверхность исследуемого образца, при этом происходит взаимодействие электронов с образцом. В результате такого взаимодействия возникают различные сигналы, содержащие определенную информацию об образце. К числу этих сигналов относится рентгеновское излучение, а также вторичные, отраженные и поглощенные электроны, оже-электроны, катодолуминесценция (возникает при возбуждении люминофора электронным пучком).

2.5.2. Оже-спектроскопия

Оже-спектроскопия как разновидность электронной спектроскопии основана на измерении энергии и интенсивности токов оже-электронов, эмитированных из атомов, молекул и твердых тел при оже-эффекте, представляющем собой процесс, включающий в себя заполнение электроном вакансии, образованной на одном из внутренних уровней атома, с передачей безизлучательным путем выделенной при этом энергии электрону другого (вышележащего) уровня с переводом его в возбужденное состояние. Энергия оже-электронов определяется природой испускающих их атомов и их химическим окружением, что позволяет определять атомы в соединениях и получать информацию об их химическом состоянии. Оже-спектроскопию применяют как для фундаментальных исследований, так и для элементного анализа. В зависимости от способа возбуждения атомов – электронным, фотонным, ионным пучками – различают электронную, фотоэлектронную и ионную оже-спектроскопию (соответственно ЭОС, ФОС и ИОС).

Наибольшее применение оже-спектроскопия получила для элементного анализа приповерхностного слоя твердого тела толщиной в несколько атомных слоев. Для получения информации о более глубоких слоях используют послойное распыление исследуемого образца ионами инертных газов. На основе ЭОС и ФОС проводят химический анализ всех элементов периодической таблицы (кроме He и H). Методы ИОС не чувствительны к некоторым элементам. Так как вероятность безызлучательных переходов падает с ростом атомного номера элемента, эффективность анализа атомов легких элементов выше, чем тяжелых. Важной характеристикой является форма оже-линий, а также изменения энергий оже-электронов (сдвиги оже-линий) в зависимости от химического состояния атома или его химического окружения. Это позволяет наряду с элементным анализом получать информацию о химическом состоянии атома.

Спектры оже-электронов получают и регистрируют с помощью оже-спектрометров, которые могут работать в сканирующем режиме и давать информацию о распределении отдельных элементов по поверхности образца.

2.5.3. Фотоэлектронная спектроскопия

Метод фотоэлектронной спектроскопии, предназначенный для изучения строения вещества, основан на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих при фотоэлектронной эмиссии (испускание электронов твердыми телами под действием электромагнитного излучения). Согласно закону Эйнштейна, сумма энергии связи вылетающего электрона (работы выхода) и его кинетической энергии равна энергии падающего фотона $E = h\nu$ (ν – частота падающего излучения). Измеряя энергетический спектр электронов, можно определить энергии их связи и уровни энергии в исследуемом веществе.

В фотоэлектронной спектроскопии применяются монохроматическое рентгеновское или УФ излучение с энергией фотонов $E \approx 10^4$ -10 эВ, т.е. с длиной волны излучения $\sim 10^{-2}$ -10 нм. Спектр фотоэлектронов исследуют при помощи электронных спектрометров высокого разрешения.

Метод позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул. Для молекул энергии связи электронов на внутренних оболочках атомов зависят от типа химической связи, поэтому метод успешно применяется для определения состава вещества и для исследования химической связи.

2.5.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – это раздел оптической спектроскопии, включающий получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК области спектра. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул.

Инфракрасная спектроскопия исследует ИК спектры как поглощения, так и излучения. При прохождении ИК излучения через вещество происходит его поглощение на частотах, совпадающих с некоторыми собственными колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки. В результате интенсивность ИК излучения на этих частотах падает – образуются полосы поглощения. Количественная связь между интенсивностью прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, дается законом Бугера-Ламберта-Бера. На практике обычно ИК спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты (или длины волны) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициент пропускания; коэффициент поглощения; оптическая плотность. Исследование ИК спектров твердых, жидких и газообразных сред обычно производится с помощью различных ИК спектрометров.

Число полос поглощения в спектре ИК излучения, их положение, ширина и форма, величина поглощения определяются структурой и химическим составом поглощающего вещества и зависят от его агрегатного состояния, температуры, давления и т.д. Поэтому изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИК 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 спектроскопия широко используется для качественного и количественного спектрального анализа. Изменения параметров ИК спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, при растворении, изменении температуры, давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

2.5.5. Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света (КРС) – это рассеяние света веществом, сопровождающееся заметным изменением частоты рассеиваемого света. Если источник испускает линейчатый спектр, то при КРС в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные линии, число и расположение которых тесно связаны с молекулярным строением вещества. При КРС преобразование первичного светового потока сопровождается обычно переходом рассеивающих молекул на другие колебательные и вращательные уровни энергии, причем частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты падающего света и частот колебательных и вращательных переходов рассеивающих молекул – отсюда и название КРС. Спектроскопию, основанную на исследовании КРС спектров, называют рамановской спектроскопией – по имени индийского физика Рамана, открывшего явление КРС.

Для наблюдения спектров КРС необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте. В качестве источника возбуждающего света применяют ртутную лампу, в последнее время чаще лазеры.

Рассеянный свет фокусируется и регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методом.

КРС является эффективным методом исследования строения молекул и их взаимодействия с окружающей средой. Существенно, что спектр КРС и ИК спектр поглощения не дублируют друг друга, поскольку определяются различными правилами отбора, определяющими возможные квантовые переходы для атомов, молекул, атомных ядер. Сопоставление частот, наблюдаемых в спектре КРС и ИК спектре одного и того же соединения, позволяет судить о симметрии молекулы и ее структуре. Специфичность спектров КРС соединений позволяет идентифицировать их и обнаруживать в смесях.

Круг объектов, доступных для исследования методами КРС, значительно расширяется благодаря применению лазеров в качестве источников возбуждающего света.

2.5.6. Люминесцентный анализ

Этот метод исследования различных объектов основан на наблюдении их люминесценции. При люминесцентном анализе наблюдают либо собственное свечение исследуемых объектов (например, паров исследуемого газа), либо

свечение специальных люминофоров, которыми обрабатывают исследуемый объект. Чаще всего возбуждают фотолюминесценцию объекта, однако в некоторых случаях применяют катодолюминесценцию, радиолюминесценцию и хемилюминесценцию. Фотовозбуждение обычно производят кварцевыми ртутными лампами, а также ксеноновыми лампами, электрической искрой, лазерным лучом. Регистрируют люминесценцию обычно визуально или с помощью фотоэлектронных приборов, которые повышают точность люминесцентного анализа.

При количественном и качественном химическом (спектральном) люминесцентном анализе регистрируют чаще всего самостоятельное свечение веществ. Количественный анализ – определение концентрации вещества в смесях – осуществляют по интенсивности его спектральных линий. Чувствительность количественного люминесцентного анализа очень велика и достигает 10^{-10} г/см³ при обнаружении ряда органических веществ. Это позволяет использовать люминесцентный анализ для контроля чистоты веществ. Лучом газового лазера удастся возбуждать люминесценцию отдельных изотопов и проводить изотопный люминесцентный анализ. Качественный химический люминесцентный анализ позволяет обнаруживать и идентифицировать некоторые вещества в смесях. В этом случае с помощью спектральных приборов изучают распределение энергии в спектре люминесценции веществ при низких температурах и в вязких растворах (маслах). Некоторые нелюминесцирующие вещества обнаруживают по люминесценции продуктов их взаимодействия со специально добавляемыми веществами.

2.5.7. Радиоспектроскопия

Радиоспектроскопией называется раздел физики, в рамках которого исследуются переходы между энергетическими уровнями квантовой системы, индуцированные электромагнитным излучением радиодиапазона. Многообразие резонансных явлений, вызванных этими переходами, обуславливает популярность методов радиоспектроскопии. Их применяют для исследования веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Радиоспектроскопия отличается от оптической и инфракрасной спектроскопии следующими специфическими особенностями.

1) Благодаря малым частотам и, следовательно, малым энергиям квантов в радиоспектроскопии исследуются квантовые переходы между близко расположенными уровнями энергии. Это делает возможным изуче-

ние таких взаимодействий в веществе, которые вызывают очень малые расщепления энергетического уровня, незаметные для оптической спектроскопии.

2) Естественная ширина спектральной линии в радиодиапазоне очень мала. Наблюдаемая ширина линии обусловлена различными тонкими взаимодействиями в веществе. Анализ ширины и формы линий позволяет количественно их оценивать, причем ширина и форма линий в радиоспектроскопии может быть измерена с очень большой точностью.

3) Измерение длины волны, характерное для оптической спектроскопии, в радиоспектроскопии, заменяется измерением частоты, что осуществляется обычно радиотехническими методами с большой точностью. Это позволяет измерять тонкие детали спектров, связанные с малыми сдвигами уровней систем, участвующих в поглощении радиоволн.

В основе методов радиоспектроскопии лежат различные виды особых резонансных явлений. К ним, в частности, относятся ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ферромагнитный (ФР) и антиферромагнитный (АФР) резонанс, а также ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и циклотронный резонанс (ЦР). ЯМР, ЭПР, ФР и АФР – это разновидности магнитного резонанса, который заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленном магнетизмом частиц вещества. ЯМР обусловлен магнетизмом атомных ядер, ЭПР, ФР и АФР обусловлен магнетизмом молекул, атомов и электронов. ЭПР имеет место в парамагнетиках, ФР – в ферромагнетиках, АФР – в антиферромагнетиках. ЯКР – резонансное поглощение электромагнитного излучения веществом, обусловленное квантовыми переходами между энергетическими уровнями, образующимися в результате взаимодействия внутрикристаллического поля с ядрами, обладающими электрическим квадрупольным моментом (т.е. асимметричным распределением электрических зарядов протонов в ядре). ЦР – резонансное поглощение электромагнитного излучения проводником, помещенным в постоянное магнитное поле, на частотах, равных или кратных циклотронной частоте носителей заряда (т.е. частоте обращения заряженных частиц, в данном случае электронов, в постоянном магнитном поле H в плоскости, перпендикулярной H).

При проведении радиоспектроскопии исследуемое вещество помещают в радиочастотное поле, амплитуду которого измеряют при резонансе и без

него. Разность амплитуд определяет коэффициент поглощения энергии в образце.

Методами радиоспектроскопии можно определять структуру твердых тел, жидкостей, молекул, магнитные и квадрупольные моменты атомных ядер, валентность ионов, электрические и магнитные свойства атомов и молекул. Эти методы применяются для качественного и количественного анализа веществ.

2.5.8. Мессбауэровская спектроскопия

Метод мессбауэровской спектроскопии, предназначенный для изучения взаимодействия ядра с электрическим и магнитным полями, создаваемыми его окружением, основан на использовании эффекта Мессбауэра (испускание или поглощение γ -квантов атомными ядрами, связанными в твердом теле, не сопровождающееся изменением внутренней энергии тела). Эти взаимодействия вызывают сдвиги и расщепления уровней энергии ядра, что проявляется в сдвигах и расщеплениях мессбауэровских линий. Для наблюдения структуры мессбауэровских линий используется эффект Доплера (изменение частоты колебаний или длины волны, воспринимаемой наблюдателем, при движении источника колебаний и наблюдателя относительно друг друга).

Мессбауэровский спектрометр состоит из источника, поглотителя и детектора γ -квантов. Детектор размещается за поглотителем. Источник устанавливается с возможностью перемещения со скоростью v относительно поглотителя. Поглотитель содержит в основном состоянии те же ядра, которые содержатся в источнике в возбужденном состоянии. При $v = 0$ испускаемые источником γ -кванты имеют энергию, равную энергии γ -перехода E_0 , поэтому они могут перевести ядра поглотителя из основного состояния в возбужденное (резонансное поглощение). Резонансное поглощение является довольно высоким, поэтому детектор регистрирует относительно небольшое число γ -квантов. Если источнику сообщается скорость v относительно поглотителя, то при этом энергия γ -кванта меняется на величину $\Delta E = E_0 v/c$. При достаточно большой скорости v энергия γ -кванта изменится настолько резко, что в поглотителе уже не будет происходить резонансное поглощение. Как следствие, число γ -квантов, регистрируемых детектором, с увеличением скорости v возрастает. Таким образом, мессбауэровские спектрометры измеряют зависимость резонансного поглощения γ -квантов от скорости источника v .

На положение энергетического уровня атомного ядра влияют электрические и магнитные взаимодействия с окружающими его электронами. О характере этих взаимодействий позволяет судить точное измерение резонансного поглощения с помощью эффекта Мессбауэра.

Важнейшими типами взаимодействий атомного ядра с внеядерными полями являются следующие:

электрическое монопольное взаимодействие – взаимодействие ядра с электростатическим полем, создаваемым в области ядра окружающими его элементами;

электрическое квадрупольное взаимодействие – взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра (мера отклонения распределения заряда протонов в ядре от сферической симметрии) с неоднородным электрическим полем;

магнитное дипольное взаимодействие – взаимодействие ядра с магнитным полем, обычно наблюдаемое в магнито-упорядоченных веществах (ферро-, антиферро-, ферримагнитных).

В результате исследования этих взаимодействий можно получить информацию об особенностях структуры и состава твердых тел, в частности, о характере химических связей, распределения примесных атомов, а также сведения о диффузионных процессах, связанных с образованием новых фаз (например, при азотировании, нитроцементации, борировании).

Глава 3

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

Одним из важнейших направлений развития современных технологий является миниатюризация изделий различного функционального назначения, которая приводит к экономии материальных и энергетических затрат, связанных с их производством и эксплуатацией, а также расширяет возможности их применения в тех областях, где требования к уменьшению их размеров и массы являются особенно жесткими. Кроме того, в результате миниатюризации происходят существенные качественные изменения конструктивных параметров и, как следствие, свойств создаваемых изделий, благодаря чему открываются принципиально новые пути их практического использования.

Развитие миниатюризации привело к формированию группы нанотехнологий, реализуемых по принципу “сверху-вниз”. Вместе с тем в результате развития зондовых методов исследований наноматериалов сформировалась другая группа нанотехнологий, реализуемых по принципу “снизу-вверх”. Благодаря использованию сканирующих зондов стало возможным создание атомной инженерии – технологии манипулирования атомами. Сканирующие зонды также способны оказывать нанолокальное воздействие на характер протекания ряда процессов, в частности, окисления металлов и полупроводников, химического осаждения из газовой фазы. Особой разновидностью атомной инженерии является технология манипулирования атомами с помощью лазерного луча.

Важная роль в создании наноустройств отводится литографическим процессам. В нанометровом диапазоне размеров используют два основных литографических подхода. Первый берет свое начало из микроэлектронной технологии и использует принципы оптической, рентгеновской и электронно-лучевой литографии. Уменьшение длины волны света, используемого для экспонирования фоторезиста, так же как и применение рентгеновского излучения и электронных потоков, обеспечивает создание рисунков с размером элементов менее 100 нм. Другой подход, который является типично нанотехнологическим, основывается на использовании сканирующего зонда.

Характерной чертой нанотехнологий является формирование наноматериалов путем самоорганизации, или самосборки.

3.1. Процессы самоорганизации в нанотехнологиях

Суть процессов самоорганизации заключается в том, что атомы, молекулы, а также отдельные наночастицы способны под действием сил взаимного притяжения самопроизвольно объединяться в упорядоченные структуры, последовательно соединяясь между собой. Движущей силой самоорганизующихся процессов является стремление атомной или молекулярной системы принять конфигурацию, соответствующую минимуму ее потенциальной энергии. Самоорганизация является одной из наиболее общих закономерностей в природе. Она осуществляется различными путями, но всегда с одной общей целью – обеспечить наибольшую устойчивость системы.

Наиболее полно процессы самоорганизации реализуются в биологических системах. Именно таким способом происходит образование сложных биомолекулярных структур. Примером тому могут служить белки, представляющие собой большие молекулы с молекулярными весами, составляющими десятки тысяч. Белки образуются путем последовательного соединения сотен молекул аминокислот при участии молекул рибонуклеиновой кислоты (РНК). При этом каждая молекула аминокислоты подводится к месту своего присоединения молекулой транспортной РНК в порядке, предписанном молекулой информационной РНК. Последовательно связываясь друг с другом, аминокислоты собираются в полипептидную цепь, которая непрерывно увеличиваясь в длине, в конце концов, трансформируется в молекулу белка.

Самосборка, естественным образом протекающая во всех живых организмах, имеет свой аналог в нанотехнологиях, где создаются определенные условия, при которых элементарные строительные блоки (атомы, молекулы или их ансамбли) самопроизвольным образом формируют сложные упорядоченные структуры.

Путем самосборки создаются тонкие пленки, представляющие собой атомные или молекулярные моно- или полислои. Такие пленки могут быть получены в ходе непосредственного осаждения вещества на подложку. Движущей силой этого процесса является хемосорбция – поглощение газов, паров или растворенных веществ твердой поверхностью в условиях химического взаимодействия частиц поглощаемого вещества и поглотителя. Образование пленок возможно также методом Лэнгмюра-Блоджетт, в котором сначала на поверхности воздух-вода самопроизвольно формируется молекулярный монослой, который затем переносится на подложку.

Пленки мономолекулярной толщины, образовавшиеся по механизму самосборки, имеют очень низкую плотность дефектов, достаточно стабильны и механически прочны. Их используют в качестве трафарета в литографических процессах.

При образовании тонких пленок важная роль отводится особым молекулярным функциональным группам, способным определенным образом позиционироваться на поверхности подложки. Различают три вида таких групп: группу, прикрепляющую молекулярные блоки к поверхности, промежуточную группу и поверхностную группу. Эти группы не являются взаимозаменяемыми. Так, функции позиционирования и распознавания лучше реализуются с использованием органических групп, нежели неорганических, хотя электронные свойства последних изучены более глубоко. Комбинирование различных по составу групп постоянно рождает новые формы самосборки.

В качестве групп, прикрепляющих весь молекулярный блок к поверхности подложки, чаще всего используют силаны RSiX_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$), для того чтобы прикрепиться к гидроксильным (OH) группам, которые обычно покрывают поверхность кремния и другие, технологически важные, поверхности. В качестве X компонента, замещающего водород в силане, используются метокси-группы, хлор или их смесь. Состав прикрепляющей группы существенно влияет на упорядоченное расположение адсорбированных молекул и на плотность их упаковки. Например, для поверхности арсенида галлия и золота хорошие результаты дает тиол (RSH).

Промежуточная группа влияет на взаимодействие всего хемосорбированного молекулярного блока с обрабатывающим ее инструментом. Отдаление поверхностной функциональной группы от подложки при увеличении размеров промежуточной группы (например, мультиплицируя CH_2 -группы) позволяет располагать зонд ближе к пленке и тем самым понижать дозу экспонирования и пороговое напряжение. Фенильные группы, обладая определенной проводимостью, хорошо подходят в качестве промежуточных групп при электронном экспонировании зондом сканирующего туннельного микроскопа.

Поверхностные функциональные группы определяют свойства «новой» поверхности. Например, аминовые группы (NH_2) могут быть использованы как места для прикрепления определенных молекул. Галогены (хлор, йод и др.) имеют большие сечения электронного захвата, что облегчает десорбцию галогенсодержащих фрагментов. Их последующая обработка может осуществляться с целью замены галогенных групп более активными. Поверхности,

покрытые алкильными группами, инертны и гидрофобны. По химической активности они идентичны парафину. Ввиду этого они хорошо подходят для маскирования при жидкостном травлении и ограниченно – при сухом травлении.

Процесс, иллюстрирующий использование самосборки для создания нанометровых элементов на кремниевой подложке, показан на рис. 3.3.

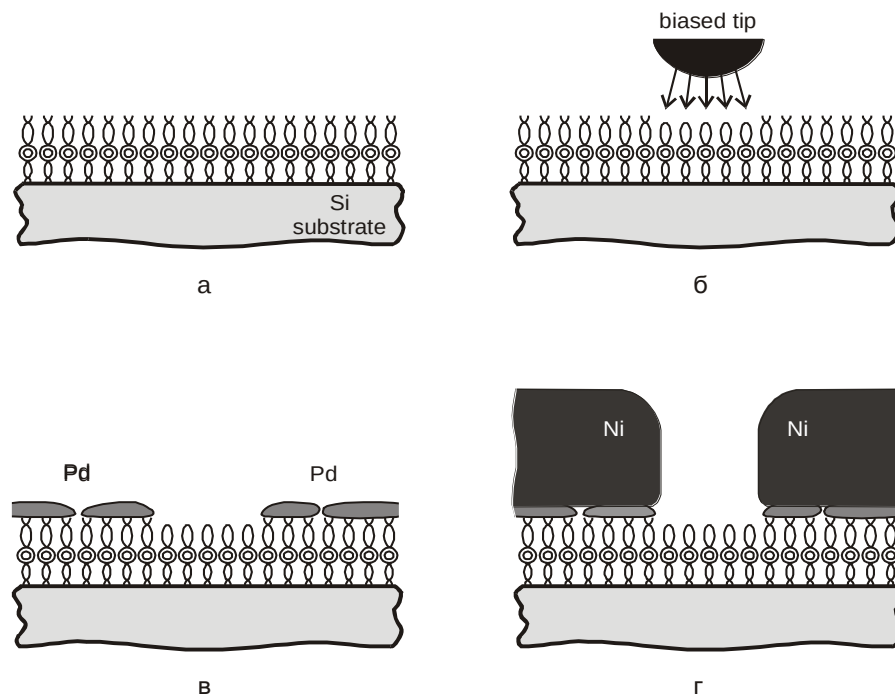


Рис. 3.3. Формирование наноразмерного рисунка с использованием самосборки мономолекулярной пленки [2]:

а – осаждение мономолекулярного слоя; б – создание рисунка зондом сканирующего туннельного микроскопа; в – осаждение палладиевого катализатора; г – осаждение никеля

Перед нанесением пленки кремниевую подложку очищают и пассивируют водородом в растворе HF. Затем ее окунают в раствор органосилового мономера и высушивают, с тем, чтобы сформировать на ее поверхности пленку мономолекулярной толщины, состоящую из молекул, один конец которых закрепляется на подложке, а другой образует новую поверхность. Среди подходящих для этих целей органосилонов – октадецилтрихлоросилан $C_{18}H_{37}Cl_3Si$, фенэтилтриметоксисилан $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$, хлорометилфенилтриметоксисилан $ClCH_2CH_6H_3(CH_3)_3Si$, хлорметилфенэтилтриметоксисилан $ClCH_2C_6H_3CH_2CH_2(CH_3O)_3Si$ и другие аналогичные соединения. Созданную мономолекулярную пленку, типичная толщина которой составляет порядка 1 нм, обрабатывают по требуемому рисунку низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с зонда сканирующего туннельного или

атомного силового микроскопа. Напряжение при этом выбирают в пределах 2–10 В, в зависимости от конкретного состава пленки, задаваемого главным образом поверхностными группами, и от пассивации поверхности подложки. После этого образец окунают в раствор с коллоидными частицами палладия, которые прикрепляются к необлученным областям пленки. Затем образец снова высушивают и помещают в ванну для электролитического осаждения никеля. Островки палладия на поверхности служат каталитическими центрами для осаждения никеля. За счет бокового роста никеля промежутки между палладиевыми островками заполняются, и образующаяся толстая пленка никеля имеет сплошную бездефектную структуру. Созданную таким образом профилированную металлическую пленку используют в качестве маски при последующем травлении. Практически достижимое разрешение составляет 15–20 нм, хотя с теоретической точки зрения предельный минимальный размер элемента интегральной микросхемы ограничивается размером используемых для самосборки молекул.

К числу наиболее значимых и часто используемых самоорганизующихся процессов относится спонтанная кристаллизация. Кристаллическое состояние вещества является более устойчивым, чем аморфное. Поэтому любая аморфная фаза предрасположена к кристаллизации. Закономерности этого процесса определяются как индивидуальными физико-химическими свойствами самой среды, в которой он протекает, так и внешними условиями, в которых эта среда находится. Главной характеристикой среды является температура.

Образование кристаллических зародышей понижает энергию системы на $\Delta g = g_{am} - g_{cr}$, где кристаллическая фаза характеризуется энергией g_{cr} , а аморфная энергией g_{am} . Этому снижению энергии противостоит увеличение поверхностной энергии растущих зародышей. Для Δg , рассчитываемого на единицу объема новой фазы, появление зародышей с радиусом r и удельной поверхностной энергией σ^* приводит к общему изменению свободной энергии системы на величину

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma^* - 4/3\pi r^3 \Delta g. \quad (3.1)$$

Изменение свободной энергии происходит с ростом размера (радиуса) зародыша немонотонно, как это показано на рис. 3.4.

Образование поверхности зародышей требует совершения работы над системой, в то время как формирование кристаллического объема зародышей

освобождает энергию в системе. Изменение свободной энергии имеет максимум для кластера с критическим радиусом

$$r_{cr} = 2\sigma^*/\Delta g. \quad (3.2)$$

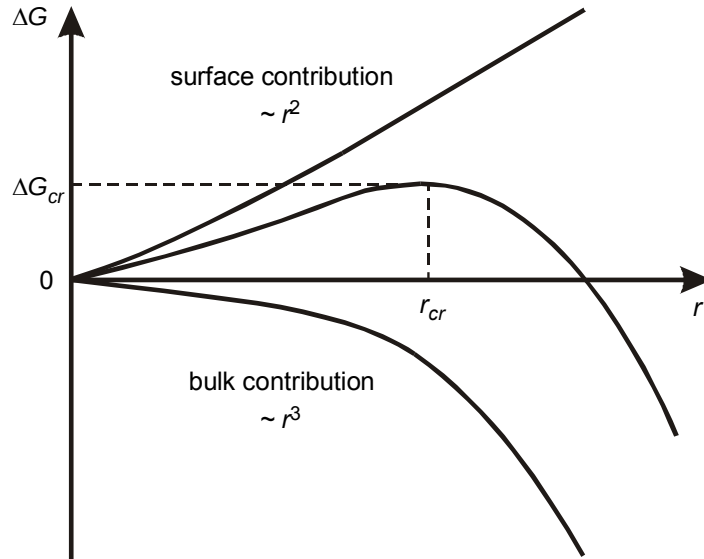


Рис. 3.4. Изменение свободной энергии кристаллического зародыша в зависимости от его радиуса [2]

Образование зародышей с радиусом меньше критического требует положительного изменения свободной энергии, и система в таких условиях оказывается нестабильной. При этом существует некоторое динамически равновесное количество таких зародышей. Зародыши с размером больше критического имеют благоприятные энергетические условия для роста. Скорость зарождения кристаллитов v_n пропорциональна концентрации зародышей с критическим размером и скорости, с которой эти зародыши образуются:

$$v_n \sim \exp(-\Delta G_{cr}/k_B T) \exp(-E_a/k_B T), \quad (3.3)$$

где ΔG_{cr} – свободная энергия образования критического зародыша, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Член $\exp(-E_a/k_B T)$ представляет вклад диффузии атомов в зарождение и последующий рост зародышей. Он характеризуется энергией активации E_a . Поскольку ΔG_{cr} обратно пропорционально T^2 , скорость зародышеобразования изменяется как $\exp(-1/T^3)$. Очевидно, что зарождение каждой определенной фазы происходит

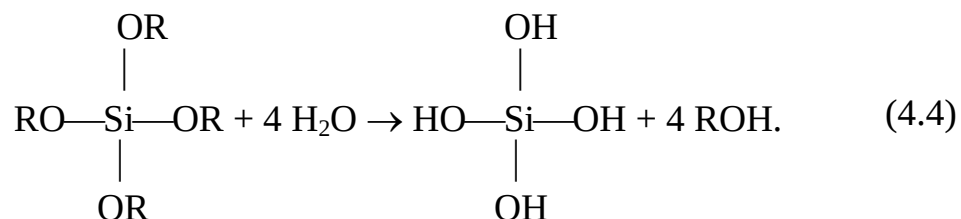
в узком температурном интервале, ниже которого ничего не происходит, а выше реакции протекают чрезвычайно быстро.

Последующий рост устойчивых кристаллических зародышей происходит путем прямого встраивания атомов или молекул, а также атомных или молекулярных комплексов (кластеров) в поверхность под действием поля дальнего действия сил кристаллической решетки, оказывающего на них ориентирующее влияние. Таким путем получают кристаллические наночастицы. Кристаллическая структура может формироваться при осаждении вещества как на собственные, так и на инородные по составу подложки, обладающие подобными параметрами кристаллической решетки, что позволяет, используя методы эпитаксиального наращивания, получать нанопленки с однородной структурой или гетероструктурой. Спонтанная кристаллизация широко используется для создания структур с квантовыми точками без использования литографических методов. Этим методом формируются нанокристаллиты, распределенные в матрице из неорганических и органических материалов.

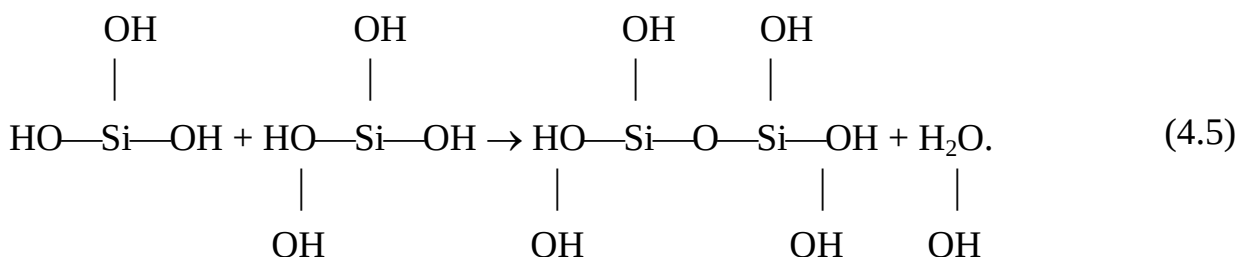
Практический интерес представляет метод создания нанокристаллитов в неорганических материалах, основанный на использовании золь-гель-технологии. Зо́лем называется раствор коллоидных частиц в жидкости. Коллоидные частицы – это твердые частицы размером 1–100 нм. Гель представляет собой сеть жестко связанных полимерных цепочек длиной до нескольких микрометров. Его рассматривают как промежуточное между жидким и твердым состоянием. Это так называемое жидкообразное твердое состояние. Образование геля из золя обусловлено химическими превращениями в жидкой коллоидной системе, приводящими к образованию сетки или каркаса и придающими ей определенные свойства твердого тела. Эти превращения положены в основу золь-гель технологии формирования тонких пленок из жидких эмульсионных композиций. Пленкообразующая жидкая композиция наносится на поверхность подложки и при последующей термообработке в процессе золь-гель превращений переходит в твердое состояние.

Наиболее подходящими реагентами для таких превращений являются алкоксисоединения кремния. Их обобщенная формула имеет вид $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R это CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , и т.д. Аналогичные органические соединения других элементов также применимы для формирования пленок по золь-гель технологии. Из указанных кремнийорганических соединений чаще всего используется тетраэтилортосиликат (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, называемый также тетраэтоксисиланом.

В исходном состоянии, а также в органических растворителях, указанные соединения полимерных цепочек не образуют. Для золь-гель-превращений необходимы молекулы воды или неорганические соединения с ОН-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. При гидролизе происходит замещение алкильной группы ОН-группой



Образовавшиеся молекулы гидроокиси кремния ($\text{Si}(\text{OH})_4$) взаимодействуют между собой, образуя цепочки, а из них и трехмерную сетчатую структуру, посредством $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ связей. Происходит поликонденсация



Эти превращения происходят при относительно низких температурах – ниже 400 °С. Структура образующегося геля определяется составом коллоидного раствора, типом и концентрацией катализатора, органическим растворителем и температурой проведения золь-гель перехода. Однако ее общей характерной чертой является наличие пор размером менее 20 нм. Последующая обработка при более высокой температуре способствует удалению воды и других продуктов химических реакций из пор и уплотнению геля. Структурное уплотнение геля способствует спонтанному зарождению и росту кристаллической фазы. В зависимости от исходной композиции формирующиеся кристаллиты могут быть образованы основным элементом (в рассматриваемом случае – кремнием), его оксидом, а также металлическими и полупроводниковыми примесями и соответствующими оксидами, если их соединения были использованы при приготовлении золя. Они квазиравномерно распределяются по толщине пленки.

Практическая важность развития нанотехнологий, основанных на использовании процессов самосборки, обусловлена необходимостью обеспечения коммерчески выгодного массового производства наноматериалов и наноструктур с низкой плотностью дефектов.

Развитие нанотехнологий в значительной мере связано с использованием сканирующих зондов, которые позволяют манипулировать атомами и молекулами, поштучно укладывая их на поверхности, формировать из них различные пространственные конфигурации. При этом строительные блоки, укладываемые в определенном порядке зондами, могут самоподстраиваться в своем взаимном расположении, исправляя тем самым возможные дефекты их первоначальной укладки.

3.2. Зондовые нанотехнологии

3.2.1. Атомная инженерия

Нанотехнологии, использующие сканирующие зонды, базируются на научном фундаменте и технических приемах, разработанных для сканирующей туннельной микроскопии и атомной силовой микроскопии. В их основе лежит возможность позиционирования с высокой точностью атомарно острого зонда вблизи поверхности образца.

Контролируя возмущение, создаваемое зондом у поверхности образца, можно осуществлять управляемую локальную модификацию этой поверхности с атомным разрешением. Этому способствуют экстремальные условия, которые можно реализовать у острия зонда, а именно – электрические поля напряженностью до 10^9 В/м и пропускать токи с плотностью до 10^7 А/см². Преимущества использования зондовых методов модификации материалов включают не только высокую локальность воздействия, но и возможности непосредственной визуализации результата воздействия и даже локальных электрических измерений с использованием того же самого зонда.

Развитие атомной инженерии связано, прежде всего, с использованием техники сканирующей туннельной микроскопии, которая помимо исследовательских приложений получила широкое применение для направленного манипулирования атомами на поверхности твердого тела. В зависимости от специфики наблюдаемых при этом закономерностей выделяют параллельные и перпендикулярные процессы переноса атомов [2]. В параллельных процес-

сах атомы или молекулы заставляют двигаться вдоль поверхности. В перпендикулярных процессах их переносят с поверхности на острие зонда и обратно. В обоих случаях конечной целью является перестройка поверхности на атомном уровне. Такую перестройку можно рассматривать как серию последовательных действий, приводящих к селективному разрыву химических связей между атомами и к последующему образованию новых связей. С другой точки зрения это идентично движению атома по некоторой потенциальной поверхности от начального к конечному состоянию. Оба взгляда позволяют понять физические механизмы, посредством которых осуществляется манипуляция атомами с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа.

Параллельные процессы

Перемещение атомов параллельно поверхности подложки может быть осуществлено в процессе полевой диффузии или скольжения. В обоих случаях связи между перемещаемыми атомами и подложкой не разрываются. Адсорбированный атом всегда находится в потенциальной яме. Энергия, необходимая для его перемещения, соответствует энергетическому барьеру для диффузии по поверхности. Она обычно находится в пределах от 1/10 до 1/3 от энергии адсорбции, что соответствует диапазону 0,01–1,0 эВ.

Полевая диффузия адсорбированных на поверхности атомов инициируется сильно неоднородным электрическим полем, создаваемым между острием зонда и поверхностью. Напряженность этого поля может достигать 30–50 В/нм. Этого вполне хватает для ионизации и десорбции атомов. Для ускорения же поверхностной диффузии достаточно электрических полей и меньшей напряженности. Взаимодействие дипольного момента адсорбированного атома с неоднородным электрическим полем, индуцированным в его окрестности зондом, приводит к диффузии этого атома в направлении убывания созданного градиента потенциала. Дипольный момент адсорбированного атома во внешнем электрическом поле задается двумя составляющими – его статическим дипольным моментом μ и индуцированным полем моментом $\vec{\alpha}E(r)$:

$$p = \mu + \vec{\alpha}E(r) + \dots, \quad (3.4)$$

где $\vec{\alpha}$ – тензор поляризуемости, а $E(r)$ – напряженность электрического поля. С учетом этого пространственное распределение энергии атома имеет вид

$$U(r) = -\mu \cdot E(r) - \frac{1}{2} \vec{\alpha}(r) E(r) \cdot E(r) \quad (3.5)$$

Эта потенциальная энергия добавляется к периодическому потенциалу поверхности (рис. 3.5, а), образуя потенциальный рельеф, благоприятный для направленного движения адсорбированного атома в область, находящуюся непосредственно под острием зонда. Возможно два варианта результирующего потенциального рельефа, который зависит от особенностей взаимодействия рассматриваемого атома и зонда.

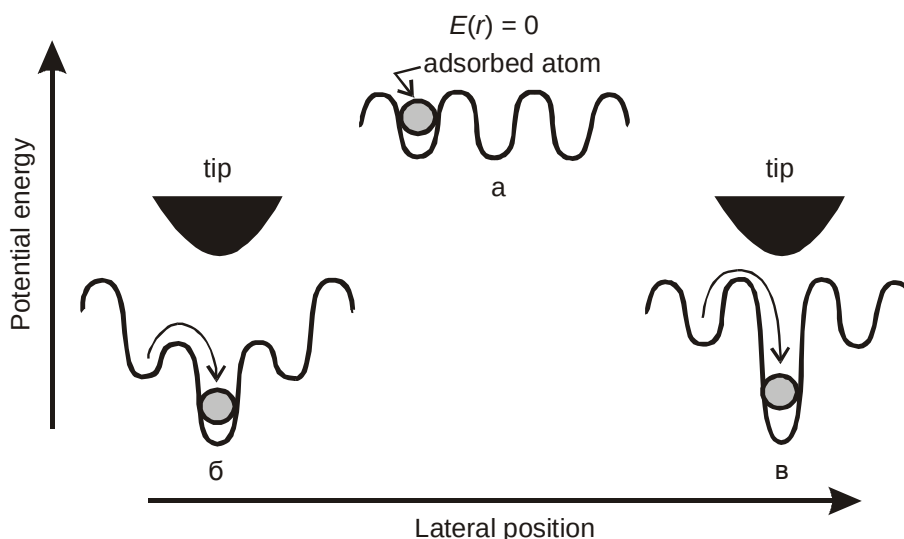


Рис. 3.5. Потенциальная энергия атома, адсорбированного на поверхности кристаллической подложки, в зависимости от его положения относительно зонда сканирующего туннельного микроскопа [2]

При слабом взаимодействии обычно формируется широкая потенциальная яма (рис. 3.5, б) с рельефом, модулированным периодическим потенциалом поверхности. В случае же сильного ориентированного взаимного притяжения атома и зонда, связанного с их химической природой, потенциальная яма для атома сужается и локализуется строго под зондом (рис. 3.5, в). В процессе диффузии по поверхности адсорбированный атом «проваливается» в эту яму и задерживается в ней.

Скольжение инициируется силами взаимодействия атомов зонда и перемещаемого атома на поверхности. Величина этих сил определяется потен-

циалом межатомного взаимодействия. Задавая определенное положение зонда, можно управлять величиной и направлением действия результирующей этих сил.

Манипуляция атомом посредством скольжения схематически показана на рис. 3.6. Первоначально зонд устанавливается в позиции наблюдения адсорбированного атома по обычной процедуре. Затем зонд приближают к атому на расстояние, необходимое для проявления сил межатомного взаимодействия. Это достигается заданием большей величины туннельного тока. Поддерживая его постоянным, зонд перемещают вдоль поверхности в новую позицию, после чего, уменьшая контролируемый туннельный ток, отводят от поверхности на прежнее расстояние.

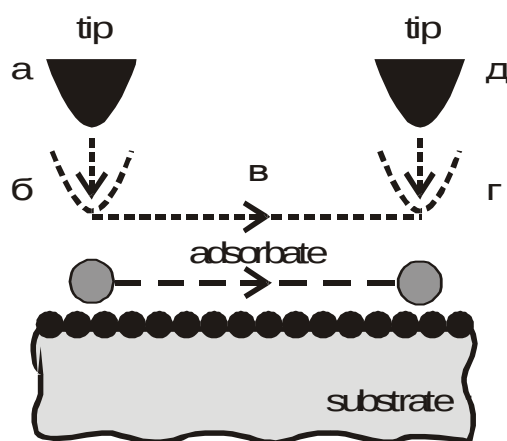


Рис. 3.6. Схема манипулирования атомами посредством скольжения [2]

а и д – наблюдение; б – связывание с зондом; в – скольжение; г – отделение от зонда

Для того чтобы атом на поверхности двигался в направлении перемещения зонда, результирующая сил их межатомного взаимодействия должна превышать силу связи атома с подложкой. Величина этой силы в первом приближении может быть оценена как отношение энергии, необходимой для поверхностной диффузии, к расстоянию между атомами на подложке. Близкое расположение зонда может привести к смещению адсорбированного атома в его сторону, т.е. в направлении, нормальном к поверхности подложки. Такой смещенный атом будет иметь переменное в плоскости взаимодействие с подложкой. Оторвав этот атом от подложки, мы получим оценку величины силы, необходимой для его движения по поверхности данной подложки.

Процесс перемещения атомов скольжением критичен к расстоянию между зондом и поверхностью подложки. При расстояниях, больше некоторой критической величины, взаимодействие между зондом и адсорбированным

атомом становится слишком слабым, чтобы заставить атом двигаться в направлении перемещения зонда. Поскольку расстояние между зондом и подложкой в абсолютных величинах не контролируется, а характеризуется сопротивлением туннельного перехода между ними, критическому расстоянию соответствует определенное сопротивление.

В зависимости от расположения атомов на острие зонда величина этого сопротивления может изменяться до четырех раз. Однако наиболее существенное влияние оказывают на нее особенности химической природы адсорбированного атома и материала подложки. Типичные значения порогового для скольжения туннельного сопротивления лежат в диапазоне от десятков килоом до нескольких мегаом, отражая значительную вариацию энергии связи различных атомов с разными подложками.

Перпендикулярные процессы

В этой группе процессов отдельные атомы, молекулы или их группы переносятся с поверхности подложки на острие зонда и обратно. Для простоты ограничимся рассмотрением переноса только с поверхности на зонд. Энергия, требуемая для такого процесса, соответствует потенциальному барьеру, который должна преодолеть покидающая поверхность частица. Величина этого барьера зависит от расстояния между зондом и поверхностью подложки, на которой находятся предназначенные для перемещения атомы, а также от величины и направления электрического поля, действующего в зазоре. В зависимости от эффективности действия электрического поля манипуляция атомами может быть осуществлена с помощью контактного переноса, полевого испарения и электромиграции.

Контактный перенос представляет собой простейшую реализацию перпендикулярных процессов. Он осуществляется путем сближения зонда и предназначенного для переноса атома до расстояния, при котором потенциальные ямы для адсорбции на зонде и на подложке не сольются. Атом в такой ситуации оказывается одновременно связанным и с зондом, и с подложкой. Зонд затем отводят от поверхности вместе с адсорбированным на нем атомом. Безусловно, что такое поведение перемещаемого атома может иметь место лишь в случае, когда его связь с подложкой слабее сил адсорбции на зонде.

Перемещение атомов данным способом может быть осуществлено и без обязательного их отрыва от подложки. При этом расстояния от зонда до подложки выбирают таким образом, чтобы разность в потенциальной энергии

атома на зонде и на подложке имела величину, сравнимую с тепловой энергией, благодаря чему и осуществляется перенос атомов. Такой процесс называют почти контактным переносом. Он существенно анизотропен, поскольку величина барьера, который приходится преодолевать перемещаемому атому, определяется потенциальным рельефом подложки.

Как контактный, так и почти контактный перенос осуществляют без приложения электрического поля. Это делает их трудно управляемыми с помощью внешних воздействий.

Полевое испарение использует свойство атомов переходить с подложки на зонд при приложении между ними электрического поля. Его рассматривают как термически активируемый процесс, в котором поверхностные атомы ионизируются приложенным электрическим полем, испаряются и, дрейфуя в этом поле, легче преодолевают потенциальный барьер (барьер Шотки), отделяющий их от зонда. Такие условия обычно создают для положительно заряженных ионов, для чего на подложку подают положительный относительно зонда импульсный потенциал. Полевое испарение отрицательно заряженных ионов сталкивается с конкурирующей электронной эмиссией, которая приводит к расплавлению зонда при подаче на него потенциала, необходимого для формирования отрицательно заряженных ионов.

Электромиграция в зазоре зонд – подложка предполагает те же основные закономерности, что и в твердом теле. Поток носителей заряда увлекает за собой отдельные атомы благодаря как зарядовому взаимодействию, так и в результате передачи части кинетической энергии от движущихся электронов атомам при прямых соударениях. Атомная электромиграция обратима и не имеет пороговых ограничений по величине напряженности электрического поля в зазоре. Для эффективного наблюдения электромиграции плотность электронного тока должна быть достаточной для «разогрева» переносимых атомов, т.е. для перевода их в более высокоэнергетичные колебательные состояния. Классический пример, иллюстрирующий возможности манипулирования атомами на поверхности твердого тела, показан на рис. 3.7. Искусственный коралл построен из атомов железа на поверхности меди. Изображение этого коралла, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа, представляет собой распределение плотности электронных состояний, соответствующих атомам железа и меди.

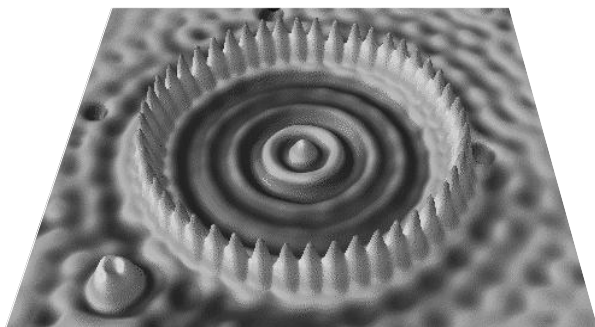


Рис. 3.7. Изображение в сканирующем туннельном микроскопе искусственного коралла, созданного из 48 атомов железа на Cu(111) подложке [2]
Радиус коралла 7,13 нм

Рассмотренные подходы к манипулированию атомами на поверхности подложки составляют основы атомной инженерии. Они позволяют создавать наноразмерные структуры с заданным атомным составом. Однако следует иметь в виду, что их реальные возможности, ограничения и практическая применимость для различных комбинаций атом–подложка сегодня являются предметом интенсив-

ных научных исследований.

3.2.2. Локальное окисление металлов и полупроводников

Сканирующие зонды позволяют производить локальное окисление материала подложки. Окисление осуществляется на воздухе с использованием зонда сканирующего туннельного микроскопа или зонда атомного силового микроскопа, изготовленного из проводящего материала. Процесс во многом идентичен обычному электрохимическому анодному окислению. Примеры для кремния и пленки металла схематически показаны на рис. 3.8.

В режиме анодного окисления на зонд подается отрицательное смещение относительно подложки. Влага из окружающей среды служит электролитом. Вследствие капиллярного эффекта и сильного электрического поля вода конденсируется на кончике зонда и обволакивает его. Там молекулы воды диссоциируют: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, находясь в равновесии с продуктами диссоциации H^+ и OH^- . Электрическое поле разделяет эти ионы, направляя OH^- группы к подложке. Там они вступают в химическую реакцию с материалом подложки, неизбежно приводя к его окислению. Толщина образующегося окисного слоя зависит от напряженности электрического поля, которое понижает потенциальный барьер для диффузии отрицательных ионов через растущий оксид, и от скорости сканирования зонда. Индуцированная высокой плотностью тока атомная перестройка поверхности и локальный разогрев также могут влиять на окисление.

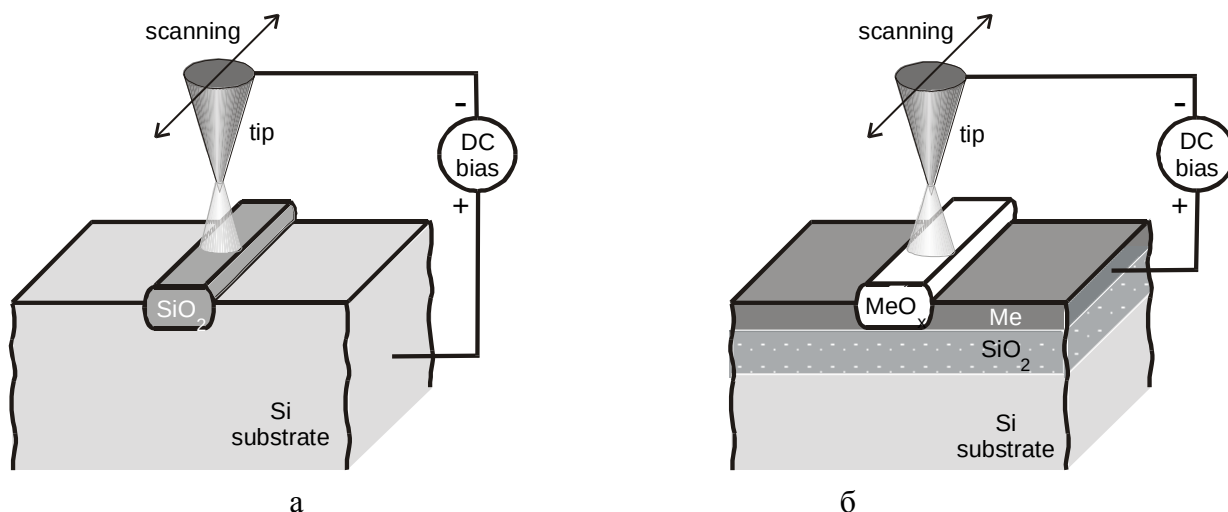


Рис. 3.8. Локальное зондовое окисление кремния (а) и пленки металла (б) [2]

Закономерности окисления имеют достаточно общий характер для большинства твердых тел. Поэтому локальное зондовое окисление может быть осуществлено на всех материалах, которые допускают электрохимическое анодное окисление, а их гамма обширна. Бездефектные полосы оксидов толщиной 1-10 нм получают на кремнии, алюминии, ниобии, титане и других материалах при скорости сканирования от 1 до 10 мкм/с. Их используют как элементы нанoeлектронных приборов, а также в качестве маски при последующем селективном травлении. Это позволяет создавать электронные приборы с размером менее 1 нм.

3.2.3. Локальное химическое осаждение из газовой фазы

Зондовое локальное химическое осаждение материалов из газовой фазы обычно осуществляют при комнатной температуре в сканирующих туннельных микроскопах, оснащенных газовым инжектором, сопло которого располагают в непосредственной близости от острия зонда. Метод опробован на металлах и полупроводниках. В качестве исходных реагентов обычно используют те же соединения, что и при традиционном осаждении материалов из газообразных металлоорганических соединений.

Процесс осаждения материала под зондом регулируется несколькими механизмами, связанными с действием электрического поля в зазоре зонд-подложка. Вначале происходит диссоциация исходных реагентов в сильном электрическом поле или за счет электронной бомбардировки. Молекулы газа могут также ионизироваться за счет присоединения электронов. Продукты диссоциации адсорбируются на поверхности подложки исключи-

тельно под острием зонда, поскольку неоднородное электрическое поле под зондом заставляет их мигрировать в область максимальной напряженности поля, т.е. к проекции оси зонда на подложку. Хотя эффективность различных механизмов диссоциации и возбуждения газовых молекул под зондом остается предметом научных дискуссий, это не ограничивает разработок вариантов практического применения локального зондового осаждения материалов. Этот метод обеспечивает нанесение полосок материала толщиной в несколько нанометров при их ширине 3–5 нм. Скорость осаждения составляет порядка 3 нм³/с.

Тонкие механизмы хемосорбции могут быть использованы для контроля процесса локального осаждения в сверхвысоком вакууме. Они основаны на селективной десорбции атомов водорода с поверхности кремния сканирующим зондом. Отличия в химических свойствах между чистой и пассивированной водородом поверхностью кремния позволяют реализовать пространственно-селективные химические реакции в нанометровых дегидрогенизированных областях. Эти области затем используются в качестве трафарета для селективного окисления, нитрирования и металлизации химическим осаждением из газовой фазы.

Нанотехнологические методы, использующие сканирующие зонды, достаточно перспективны для создания наноразмерных элементов из различных материалов. Они обеспечивают формирование твердотельных элементов – квантовых шнуров и квантовых точек, размерами порядка 10 нм и менее. Однако существенным ограничением в их широком применении является скорость обработки подложек. Она остается недостаточной для массового производства. Между тем, малые размеры зондов позволяют интегрировать их в многозондовые блоки для одновременной параллельной обработки значительных поверхностей. Создание надежных многозондовых (1000 зондов и более) головок продвигает зондовые методы формирования наноразмерных структур к широкому практическому освоению.

3.2.4. Лазерное наноманипулирование

Сфокусированный лазерный луч может служить эффективным средством для манипулирования объектами малых размеров из диэлектрических материалов. Соответствующие устройства, действие которых основано на использовании данной способности луча лазера, называются лазерными (оптическими) пинцетами или лазерными (оптическими) ловушками. С помощью лазер-

ного пинцета можно захватывать и перемещать атомы, молекулы и мелкие частицы размером от 10 нм до 10 мкм и собирать из них различные структуры. Впервые лазерный пинцет был продемонстрирован в 1986 году американскими исследователями из научного центра «Bell Labs».

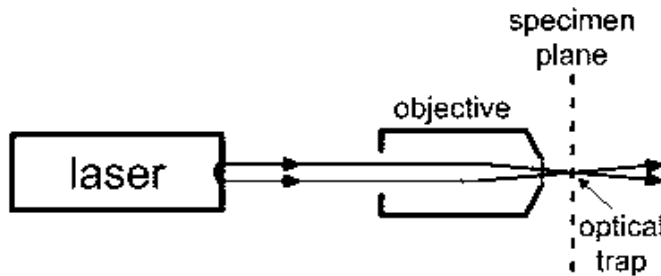


Рис. 3.14. Схема оптического пинцета [3]

Луч лазера, проходя через линзу, фокусируется в пятно в плоскости образца (рис. 3.14). Это пятно, т.е. наиболее узкая часть луча и играет роль пинцета (ловушки), в области которой диэлектрические объекты благодаря индуцированно-

му в них дипольному моменту притягиваются к центру луча под влиянием так называемых градиентных сил электрического поля излучения, действие которых на объект подобно действию сил пружины (рис. 3.15). Применяя специальные линзы, можно формировать лазерные лучи с особыми свойствами, благодаря чему становится возможным не только захватывать и перемещать объекты, но также вращать их.

Использование лазерных пинцетов особенно эффективно для решения задач биологии и медицины в качестве идеального стерильного манипулятора. Лазерные пинцеты применяются в биотехнологических лабораториях для манипуляций над живыми клетками и даже одиночными нитями ДНК. С их

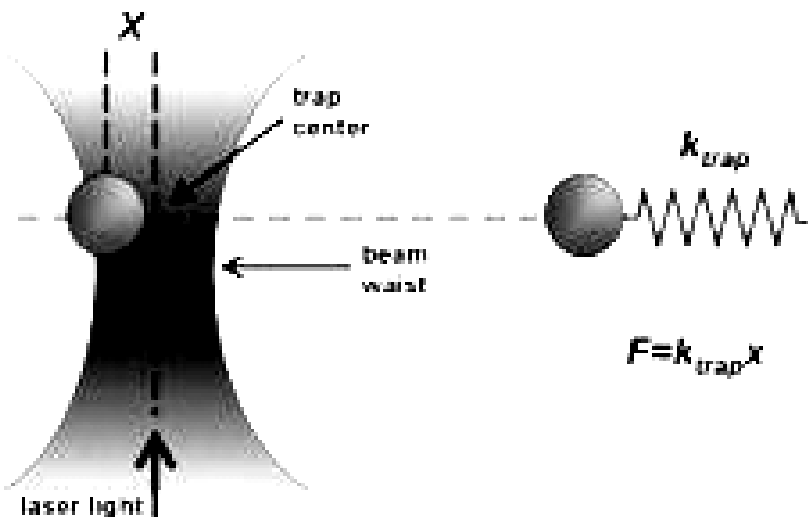


Рис. 3.15. Принцип действия лазерного пинцета [4]

помощью производится сортировка клеток организмов по различным свойствам, пересадка генов в клетки, искусственное оплодотворение в пробирке. Лазерные пинцеты также могут использоваться в качестве точного инструмента для создания микронанодеталей, сборки из них меха-

низмов и приведения их в движение.

3.3. Нанолитография

3.3.1. Электронно-лучевая литография

Среди различных методов формирования наноразмерного рисунка элементов полупроводниковых приборов электронно-лучевая литография наилучшим образом сочетает высокое разрешение с приемлемой производительностью, что является неперенным условием для массового производства.

Установка для электронно-лучевой литографии включает в свой состав вакуумируемую колонну с источником электронов, системой ускоряющих электродов, магнитными линзами и систему сканирования электронного луча по поверхности экспонируемой подложки. Системы формирования электронного луча обеспечивают создание потока электронов с энергией 20–100 кэВ, сфокусированного в пятно размером 1–1,5 нм. Этот луч сканируют по поверхности, покрытой резистом подложки. С помощью электростатической системы записи луча, управляемой компьютерным генератором изображения, экспонирование поверхности резиста производится выборочно в соответствии с требуемой геометрией создаваемых элементов. В качестве резиста наиболее часто используют полиметилметакрилат (РММА), который представляет собой полимер с длинными цепочками. В областях, где этот полимер подвергается воздействию электронного луча, цепочки разрываются и вследствие этого укорачиваются, что делает их легко растворимыми в соответствующих проявителях. Порог его чувствительности к электронному облучению составляет порядка $5 \cdot 10^{-4}$ Кл/см².

Среди органических негативных резистов требованиям нанолитографии отвечают каликсарен и α -метилстирен, обладая необходимой стойкостью к плазменному травлению. Каликсарен имеет циклическую структуру, показанную на рис. 4.9. Это кольцообразная молекула диаметром порядка 1 нм. Ее

главный компонент – фенольная производная, которая благодаря сильным химическим связям в бензольном кольце имеет высокую стабильность. Каликсарен почти в 20 раз менее чувствителен к электронному облучению, чем РММА. Малый размер молекулы каликсарена и ее высокая однородность обеспечивают

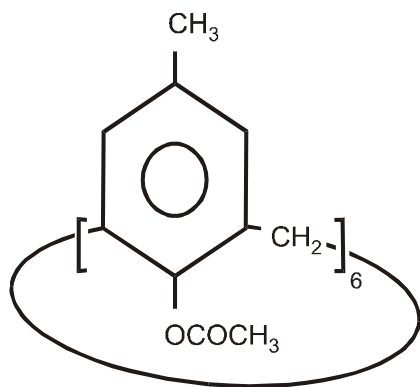


Рис. 3.9. Молекула каликсарена [2]

резистам на его основе гладкую поверхность резистивных пленок и сверхвысокое разрешение.

Ограничения разрешающей способности органических резистов связаны главным образом с низкоэнергетическими (~ 50 эВ) вторичными электронами, которые генерируются в этом материале бомбардирующими высокоэнергетическими электронами. Вторичные электроны экспонируют область резиста на расстоянии до 5 нм за пределами области облучения, что ограничивает разрешающую способность на уровне 10 нм.

Некоторое улучшение этого показателя, а именно повышение разрешающей способности РММА до 6 нм, может быть обеспечено при ультразвуковом проявлении и тщательном контроле экспонирования. Принципиально, что улучшение разрешения достигается за счет снижения эффективности образования вторичных электронов при использовании для экспонирования резиста электронов с энергиями 2–10 кэВ. Однако этому сопутствует снижение чувствительности резиста, что требует увеличения дозы и соответственно времени экспонирования.

Кроме органических резистов, неорганические соединения, такие как SiO_2 , AlF_3 , легированный LiF и NaCl , имеют хорошие перспективы для нанолитографии. Их разрешение составляет 5 нм и менее, хотя чувствительность к электронному воздействию, характеризуемая порогом порядка $0,1 \text{ Кл/см}^2$, остается недостаточно высокой.

Нанопрофилирование SiO_2 электронным лучом представляется очень перспективным для создания кремниевых приборов. Оно может быть реализовано на оксидных пленках толщиной менее 1 нм. Облучение таких пленок проводят остросфокусированным электронным лучом при комнатной температуре. Оксид в облученных областях разлагается и испаряется при последующей термообработке в вакууме при 720–750 °С. Такой подход привлекателен для *in situ* формирования наноструктур, поскольку все процессы, связанные с созданием SiO_2 -маски и последующее нанесение других материалов может быть осуществлено в высоковакуумной камере без извлечения подложки на воздух.

Требуемая конфигурация пленочных элементов может быть создана вытравливанием материала в окнах резистивной маски или нанесением материала на поверхность подложки со сформированным рисунком резистивной маски. Первый подход широко используется в традиционной полупроводниковой технологии. В технологии же наноэлектроники он применяется для профилирования пленок диэлектриков и полупроводников, в то время как

для пленок металлов используется второй подход, который получил название взрывная литография. Основные операции этого процесса представлены на рис. 3.10.

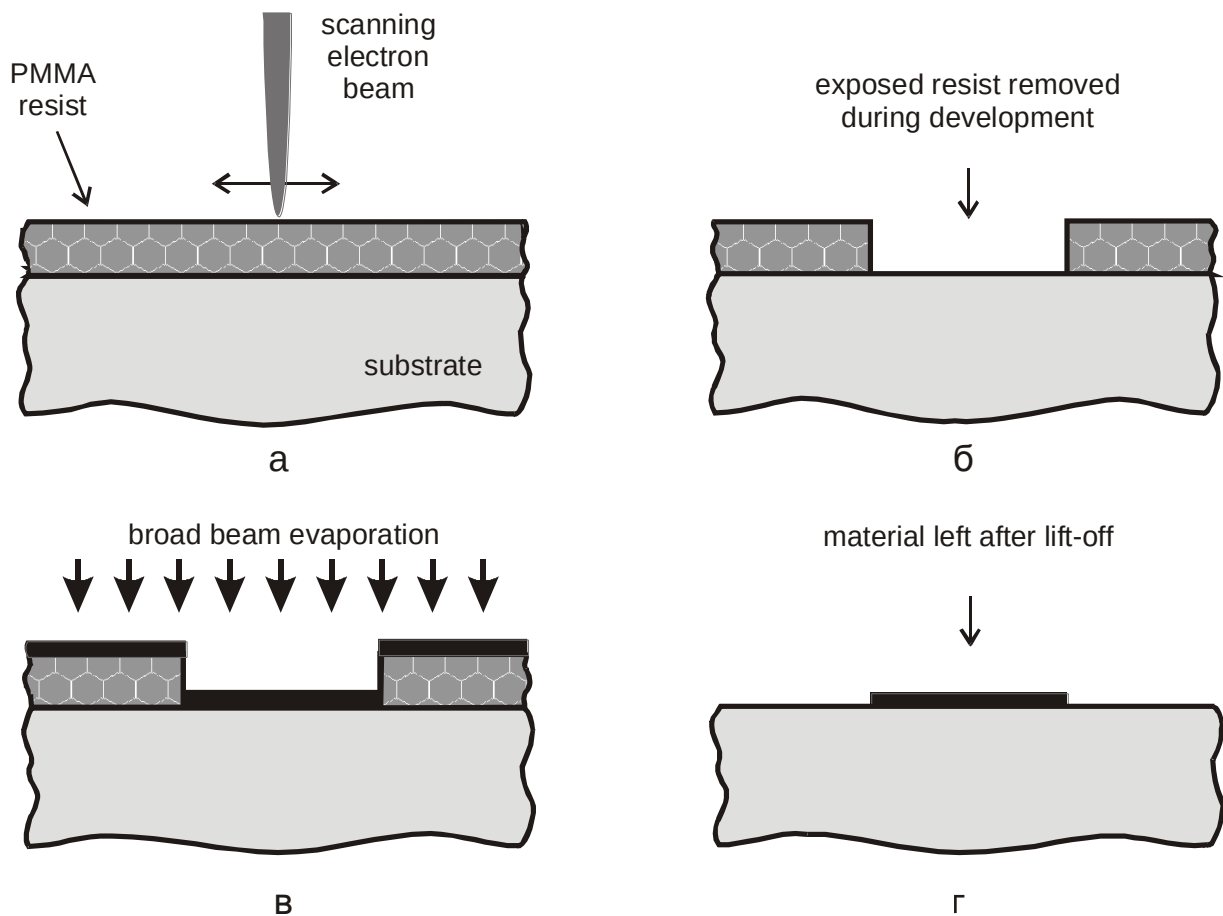


Рис. 3.10. Создание наноструктур взрывной литографией с использованием позитивного резиста (PMMA) [2]

а – электронно-лучевое экспонирование пленки резиста, б – проявление резиста, в – осаждение металла, г – взрывное удаление резиста и металла на его поверхности

На этапе подготовки маски пленка резиста экспонируется за один проход электронным лучом, после чего следует его проявление в соответствующих химических реагентах. Затем производят осаждение пленки металла. При этом атомы и молекулы металла должны поступать к поверхности подложки в направлениях, близких к нормали. Это необходимо для того, чтобы пленка металла формировалась исключительно на подложке в окнах резистивной маски и на поверхности резиста. Подготовленные таким образом структуры подвергают химической обработке в активном органическом растворителе, например, в ацетоне, для удаления неэкспонированных участков резиста и находящейся на них пленки металла. Оставшаяся пленка металла

на подложке полностью повторяет рисунок экспонированных областей. Созданные таким образом металлические области могут быть использованы как в качестве элементов наноэлектронных приборов, так и в качестве маски для последующего профилирования нижележащих диэлектрических и полупроводниковых пленок.

Техника и технология электронно-лучевой литографии постоянно совершенствуются. Тем не менее они еще не готовы для широкого использования в массовом производстве. Основным сдерживающим фактором остается невысокая скорость обработки подложек большого диаметра. Одним из подходов, решающих эту проблему, является применение многопучковых электронных пушек, работающих параллельно. Другим перспективным направлением является экспонирование резистов низкоэнергетическими электронами, инжектируемыми с острия сканируемых зондов.

3.3.2. Профилирование резистов сканирующими зондами

Сканирующие зонды могут быть использованы как для электронной, так и для механической модификации резистивных пленок. В случае электронного воздействия точечный зонд (обычно это зонд атомного силового микроскопа) используется как источник низкоэнергетических электронов. В качестве резистов используются те же материалы, что и для электронно-лучевой литографии.

Для электронного профилирования резистов в атомном силовом микроскопе зонд должен эффективно инжектировать электроны. Поэтому на обычные «коммерческие» зонды, изготовленные или покрытые нитридом кремния, наносят слой металла, например золота. При бесконтактном режиме сканирования на зонд подается отрицательное напряжение величиной 5-20 В. В процессе сканирования зазор зонд-подложка и поток электронов с зонда поддерживают постоянными. Таким образом возможно создавать рисунок с размерами элементов 30 нм и менее на резистивной пленке толщиной 60-70 нм.

Использование низкоэнергетических электронов для экспонирования резистов исключает их обратное рассеяние от границы резист-подложка и значительно уменьшает генерацию вторичных электронов. Эти два фактора существенно улучшают разрешение зондового метода электронного экспонирования в сравнении с традиционной высокоэнергетической электронно-лучевой литографией. Бесконтактные зонды легко интегрируются в много-

зондовые головки, в которых высота расположения каждого зонда регулируется индивидуально, что создает перспективы наращивания производительности таких систем путем параллельной обработки.

Зонд атомного силового микроскопа, работающего в контактном режиме, может быть использован как для механической модификации пленки резиста с последующим его проявлением и травлением через образовавшуюся маску, так и для прямого удаления материала, обычно металла, царапанием. В этом случае зонд используется как точечный инструмент для прецизионного формирования канавок в резистивной или металлической пленке на поверхности подложки. Прямая механическая обработка может быть осуществлена с высокой точностью, однако не всегда удается получить стенки канавок с приемлемым качеством из-за их неровности.

3.3.3. Нанопечать

Это новое направление в литографических процессах, сочетающее простоту, низкую стоимость, достаточно высокую производительность и нанометровое разрешение. Используется два подхода. В одном из них, который получил название чернильная печать, материал резиста в виде чернил наносится на эластичный штамп с требуемым рисунком и затем механически отпечатывается на подложке. Другой, использующий механическое вдавливание жесткого штампа в полимерную пленку резиста при повышенной температуре, получил название тиснение. Поскольку перенос изображения осуществляется без применения какого-либо излучения, оба подхода свободны от ограничений, связанных с дифракцией и рассеянием.

Процесс чернильной печати схематично представлен на рис. 3.11. Эластичный штамп покрывают чернилами и прижимают к подложке. Состав чернил выбирают таким образом, чтобы они при контакте с подложкой образовывали на ней мономолекулярную пленку. Эта пленка, нанесенная в соответствии с поверхностным рисунком штампа, используется затем в качестве маски при проведении травления и поверхностных реакций.

Эластичный штамп обычно изготавливают из полидиметилсилоксана (ПДМС). В качестве чернил подходит тиол и его производные. Некоторыми технологическими проблемами в реализации метода чернильной печати являются подгонка рисунка, диффузионное расплывание чернил и деформация штампа.

Механические напряжения, прикладываемые к штампу, отрицательно сказываются на подгонке и совмещении рисунка, в особенности при многократной печати. Более того, термическое расширение эластомера, из которого изготовлен штамп, приводит к тому, что даже незначительные флуктуации температуры окружающей среды изменяют размеры элементов на штампе. Этот эффект удастся устранить, используя штампы не из сплошного эластомера, а из пленки эластомера толщиной до 10 мкм, нанесенной на жесткое основание, например на кремниевую подложку.

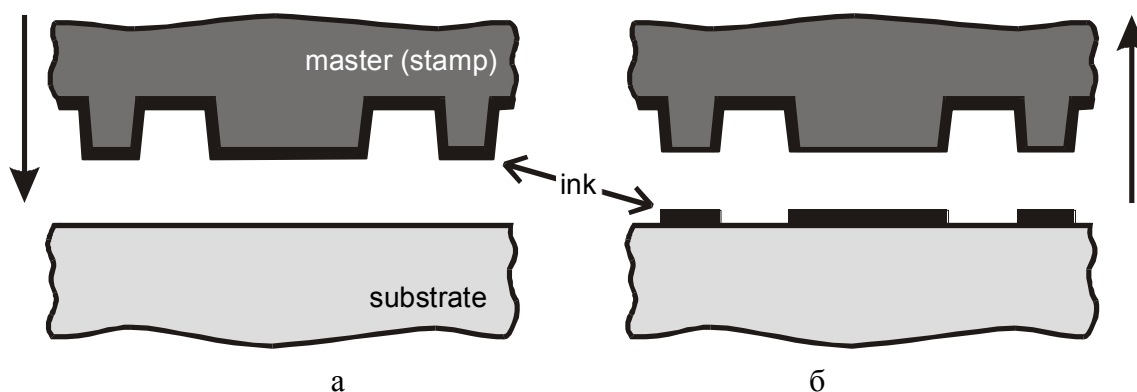


Рис. 3.11. Чернильная печать [2]

а – штамп, покрытый чернилами из мономера, и подложка перед печатью;
б – рисунок пленки, оставшейся на поверхности подложки после удаления штампа

Диффузионное размытие чернильного рисунка происходит во время контакта штампа с подложкой. Оно сложным образом контролируется конкуренцией между диффузией в газовой фазе, движением молекул, физически и химически адсорбированных на поверхности подложки. Подавление диффузии способствует улучшению разрешения. Для этого лучше всего подходят чернила из тяжелых молекул. Тиол обеспечивает разрешение на уровне 100 нм.

Идея создания резистивной маски тиснением состоит в том, что твердый штамп вдавливаются в пленку резиста при повышенной температуре и затем удаляется из нее. Этот процесс проиллюстрирован на рис. 3.12.

Поверхность штампа имеет рисунок требуемых окон в резистивной пленке. Она покрыта тонким слоем соединения, предотвращающего прилипание штампа к пленке в процессе тиснения. В качестве материала резистивной пленки выбирают термопластичный полимер. Подложку, покрытую пленкой такого полимера, нагревают до температуры размягчения (температура перехода в стеклообразное состояние), после чего в нее вдавливают штамп. Время нагрева и продолжительность вдавливания составляют до не-

скольких минут. После этого всю систему охлаждают ниже точки размягчения полимера и отделяют штамп от пленки. Остатки полимера в окнах удаляют травлением в кислородной плазме или химическим растворением. Профилированную таким образом пленку резиста используют в качестве маски для последующего травления материала подложки или же для взрывной литографии.

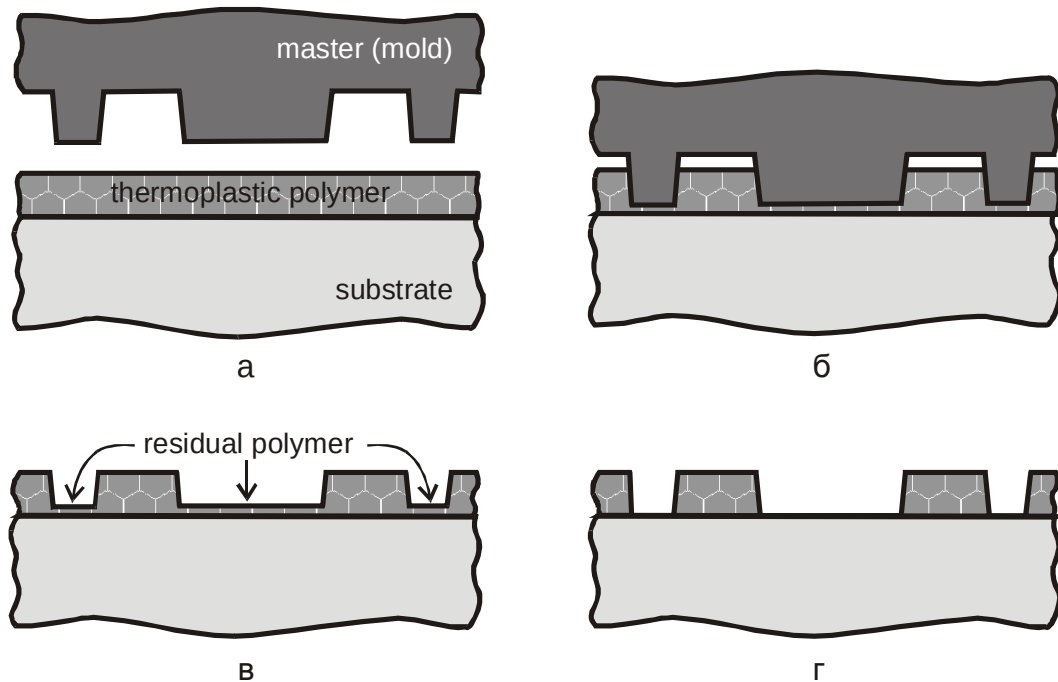


Рис. 3.12. Печать тиснением [2]

- а – подложка с пленкой полимерного резиста на поверхности перед печатью;
 б – печать, в – профилированная пленка резиста с остатками материала резиста в окнах,
 г – травление остатков материала резиста в окнах

Наиболее часто используемым полимером для тиснения является РММА, материал, традиционно применяемый в качестве резиста для электронно-лучевой литографии. Температура его размягчения составляет около 105 °С, обеспечивая хороший рисунок при тиснении при 190-200 °С. Разъединение штампа и подложки проводят после охлаждения до 50 °С. Разрешение достигает 10 нм.

Общей чертой методов нанопечати является то, что в них механически репродуцируется рисунок штампа. Поэтому рисунок на самом штампе должен изготавливаться с использованием самых высокоразрешающих технологий, например, электронно-лучевой литографии или сканирующих зондов. В технологии нанопечати штамп эквивалентен фотомаске в традиционной про-

екционной фотолитографии. Поэтому при промышленном использовании этого метода возможно применение таких же, как и в проекционной литографии, устройств пошагового экспонирования – степеров.

3.3.4. Сравнение нанолитографических методов

Возможности различных литографических процессов, пригодных для создания резистивных масок с размерами элементов в диапазоне 10-1000 нм, показаны на рис. 3.13, где координатами являются разрешение и скорость экспонирования.

Если при создании нанoeлектронных приборов разрешающая способность литографии имеет принципиальное значение для воспроизводимого формирования элементов с требуемыми нанометровыми размерами, то скорость экспонирования – это ключевая характеристика пригодности литографического процесса для массового производства. С точки зрения эффективности производства производительность этого процесса должна быть более 50 подложек/ч, что предполагает скорость экспонирования не менее $1 \text{ см}^2/\text{с}$. Этот критический барьер отмечен на рисунке для сравнения различных литографических методов.

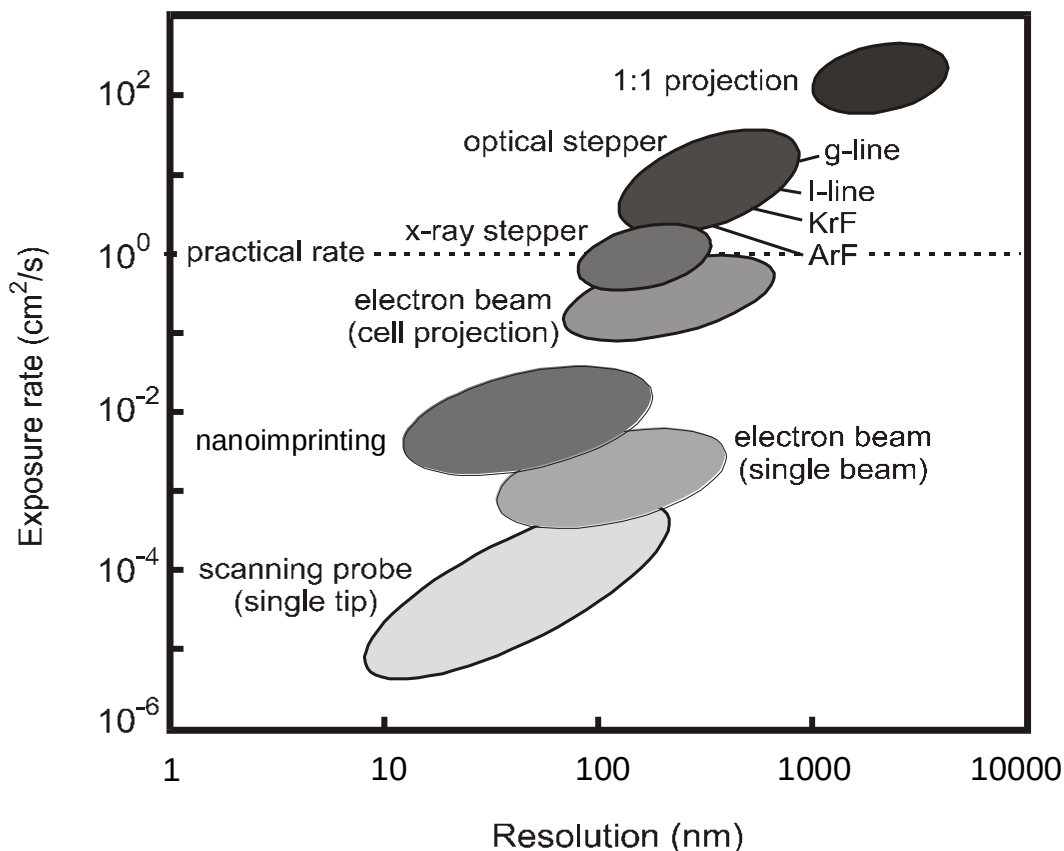


Рис. 3.13. Соотношение между разрешением и скоростью экспонирования при различных литографических методах [2]

Оптическая литография с типичными скоростями экспонирования 10-100 см²/с полностью удовлетворяет требованиям массового производства. Однако по разрешающей способности она имеет существенные ограничения на минимальный воспроизводимый размер элемента, что главным образом связано с длиной волны излучения, используемого для экспонирования резистов. Повышение разрешающей способности и соответствующее уменьшение критических размеров формируемых элементов в этой группе методов идет по пути уменьшения длины волны излучения. Это использование G-линии (436 нм) и I-линии (365 нм) ртути, излучения эксимерных лазеров: KrF (248 нм), ArF (197 нм), F₂ (157 нм). При этом достижимый минимальный размер составляет 100 нм. Дальнейшее уменьшение до 50 нм представляется физически возможным, что требует существенного прогресса в технологии создания резистивных масок и повышения чувствительности фоторезистов с высоким разрешением.

Фотолитография в глубоком ультрафиолете является естественным развитием оптической литографии с применением коротковолнового излучения. Для этих целей применяется синхротронное излучение и излучение плазменных лазерных источников. Они обеспечивают формирование элементов размерами до 100 нм и могут быть усовершенствованы для создания 30 нм-элементов. Несмотря на физические преимущества, использование синхротронного излучения не находит широкого технологического применения в полупроводниковой электронике из-за сложности, энергоемкости и громоздкости синхротронов. Плазменные лазерные источники во многом лишены этих недостатков, что делает их более перспективными для практической нанолитографии.

Рентгеновская литография, использующая излучение с длиной волны около 1 нм, представляет собой последнюю ступень на пути уменьшения длины волны экспонирующего электромагнитного излучения для литографии. При этом в отсутствие подходящей рентгеновской оптики приходится вести прямое экспонирование (1:1). Достаточную для практических целей интенсивность рентгеновского излучения получают в синхротронах и с помощью плазменных лазерных источников. Достижимые минимальные размеры составляют 50-70 нм. Преимуществом рентгеновской литографии является возможность использования однослойных резистивных масок и высокая воспроизводимость. Недостатки же аналогичны тем, которые отмечены выше для литографии в глубоком ультрафиолете.

Электронно-лучевая литография является наиболее подходящей основой для массового производства наноструктур. С использованием одиночного луча она обеспечивает скорости экспонирования 10^{-3} - 10^{-2} см²/с, а в режиме модульного экспонирования – на два-три порядка выше. Типичное разрешение составляет 30 нм с возможностью опуститься до 5 нм при использовании неорганических резистов. Основным недостатком является невысокая производительность, которая определяется плотностью электронного тока и чувствительностью резиста. Повышение плотности тока в электронном луче помимо технических ограничений имеет и физические ограничения. При высоких плотностях тока взаимодействие между электронами приводит к внутреннему расширению луча, что ухудшает разрешение. Для приемлемой производительности необходимы резисты с порогом чувствительности ниже 10 мКл/см². Чувствительность к вариациям экспозиционной дозы и глубины фокуса (деформации маски) намного меньше, чем в оптической литографии.

Ионно-лучевая литография по своим технологическим принципам близка к электронно-лучевой литографии. Она используется для экспонирования резистов толщиной до 20 нм. Ионы могут также использоваться для безмасочного создания рисунка элементов интегральных схем прямой модификацией свойств материала подложки. Установки для ионно-лучевой обработки материалов имеют приемлемые скорости экспонирования. Сравнивая эффективность экспонирования резиста ионами и электронами одного энергетического диапазона – 50-100 кэВ, следует отметить, что ионы полностью передают свою энергию резистивному слою, а электроны проходят глубже в подложку. Это ведет к существенным отличиям в пороговой чувствительности резистов, которая ниже для ионного экспонирования. Между тем, процесс последовательного экспонирования ионным лучом остается слишком медленным для массового производства.

Нанопечать является многообещающей технологией литографии, хотя необходимы дополнительные исследования, прежде чем она могла бы полноправно войти в промышленное производство. Одним из сдерживающих факторов остается сравнительно большое время обработки одной подложки, что связано с необходимостью ее нагрева и охлаждения в контакте со штампом, хотя имеются определенные резервы для интенсификации этого процесса.

Литография сканирующими зондами дает наиболее высокое разрешение, обеспечивая возможность манипулирования отдельными атомами. Типичное же разрешение лежит в пределах 30–50 нм. Основным недостатком

этой группы методов является низкая скорость экспонирования одиночным зондом. Решение этой проблемы может быть осуществлено параллельным экспонированием с использованием многозондовых устройств с независимым управлением каждым зондом.

Для обеспечения приемлемой производительности количество зондов, интегрированных в одной головке, должно составлять 10^4 - 10^6 . Положение каждого зонда относительно поверхности подложки должно задаваться индивидуально. Несмотря на существующие практические проблемы, формирование рисунка наноразмерных элементов интегральных микросхем с использованием сканирующих зондов рассматривается как наиболее перспективное направление с потенциальными возможностями для массового производства.

В заключение следует отметить, что имеющиеся нанолитографические методы обеспечивают разрешение в пределах 10-100 нм, чего вполне достаточно для создания большинства нанoeлектронных приборов. Однако производительность методов должна быть повышена для соответствия уровню требований промышленного производства.

Глава 4

НАНОКЛАСТЕРЫ И НАНОКРИСТАЛЛЫ

Нанокластеры и нанокристаллы представляют собой наноразмерные комплексы атомов или молекул. Основное различие между ними заключается в характере расположения образующих их атомов или молекул, а также химических связей между ними.

Нанокластеры по степени упорядоченности структуры подразделяются на упорядоченные, иначе называемые магическими, и неупорядоченные.

В магических нанокластерах атомы или молекулы расположены в определенном порядке и довольно сильно связаны между собой. Благодаря этому обеспечивается сравнительно высокая устойчивость магических нанокластеров, их невосприимчивость к внешним воздействиям. Магические нанокластеры по своей устойчивости подобны нанокластерам. Вместе с тем в магических нанокластерах атомы или молекулы в своем расположении не образуют кристаллическую решетку, типичную для нанокристаллов.

Неупорядоченные нанокластеры характеризуются отсутствием порядка в расположении атомов или молекул и слабыми химическими связями. Этим они существенно отличаются как от магических нанокластеров, так и от нанокристаллов. Вместе с тем неупорядоченные нанокластеры играют особую роль в процессах образования нанокристаллов.

4.1. Нанокластеры

4.1.1. Упорядоченные нанокластеры

Особенность упорядоченных, или магических, нанокластеров состоит в том, что для них характерны не произвольные, а строго определенные, энергетически наиболее выгодные — так называемые магические числа атомов или молекул. Как следствие, для них характерна немонотонная зависимость их свойств от размеров, т.е. от числа образующих их атомов или молекул.

Повышенная стабильность, присущая магическим кластерам, обусловлена жесткостью их атомной или молекулярной конфигурации, которая

удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершенным геометрическим формам определенных типов.

Расчеты показывают [1], что в принципе возможно существование различных конфигураций из плотно упакованных атомов, причем, все эти конфигурации представляют собой различные сочетания группировок из трех атомов, в которых атомы расположены на равных расстояниях друг от друга и образуют равносторонний треугольник (рис. 4.1).

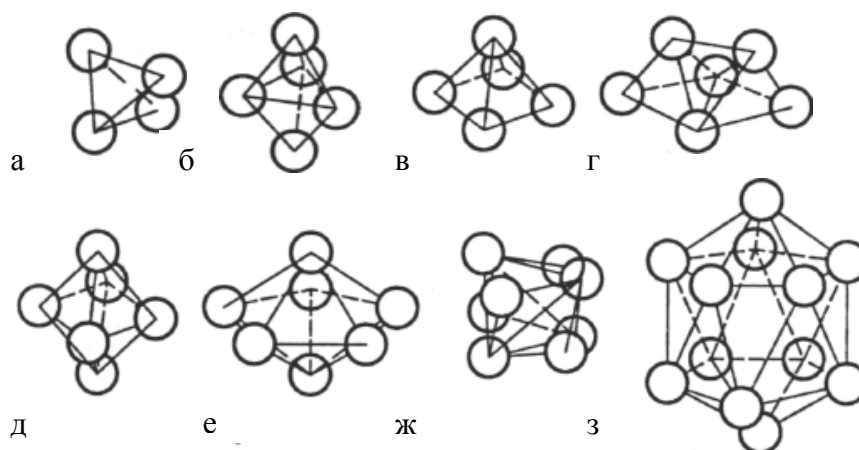


Рис. 4.1. Конфигурации нанокластеров из N плотноупакованных атомов [1]

а – тетраэдр ($N = 4$); б – тригональная бипирамида ($N = 5$) как сочетание двух тетраэдров; в – квадратная пирамида ($N = 5$); г – трипирамида ($N = 6$), образованная тремя тетраэдрами; д – октаэдр ($N = 6$); е – пентагональная бипирамида ($N = 7$); ж – звездообразный тетраэдр ($N = 8$) образован пятью тетраэдрами – к каждой из 4 граней центрального тетраэдра присоединен еще один тетраэдр; з – икосаэдр ($N = 13$) содержит центральный атом, окруженный 12 атомами, объединенными в 20 равносторонних треугольников, и имеет шесть осей симметрии 5-го порядка.

Простейшей из таких конфигураций, соответствующей наименьшему нанокластеру, состоящему из четырех атомов, является тетраэдр (рис. 6.1, а), который входит в качестве составной части в другие, более сложные конфигурации. Как видно на рис. 6.1, нанокластеры могут иметь кристаллографическую симметрию, для которой характерны оси симметрии 5-го порядка. Это принципиально отличает их от кристаллов, структура которых характеризуется наличием кристаллической решетки и может иметь только оси симметрии 1-го, 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков. В частности, наименьший устойчивый нанокластер с одной осью симметрии 5-го порядка содержит семь атомов и имеет форму пентагональной бипирамиды (рис. 4.1, е), следующая устойчивая конфигурация с шестью осями симметрии 5-го порядка – нанокластер в форме икосаэдра из 13 атомов (рис. 4.1, з).

Конфигурации из плотноупакованных атомов металла могут иметь место в так называемых лигандных металлических нанокластерах, основу которых составляет металлическое ядро, окруженное оболочкой из лигандов – звеньев молекулярных соединений. В таких нанокластерах свойства поверхностных слоев металлического ядра могут изменяться под влиянием окружающей их лигандной оболочки. Подобное влияние внешнего окружения не имеет места в безлигандных нанокластерах. Среди них наиболее распространены безлигандные металлические и углеродные нанокластеры, для которых также может быть характерна плотная упаковка образующих их атомов.

В лигандных металлических нанокластерах ядра состоят из строго определенного магического числа атомов, которое определяется по формуле

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (4.1)$$

где n – число слоев вокруг центрального атома [2]. Согласно (6.1) набор магических чисел, соответствующих наиболее устойчивым ядрам нанокластеров, может быть следующим: $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д. Минимальное по размерам ядро содержит 13 атомов: один атом в центре и 12 – в первом слое. Известны, например, 13-атомные (однослойные) нанокластеры $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_6](\text{NO}_3)_4$, 55-атомные (двухслойные) нанокластеры $\text{Rh}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{C}_{16}$, 561-атомные (пятислойные) нанокластеры $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$ (phen – фенатролин), 1415-атомные (семислойные) нанокластеры $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{60}\text{O}_{1100}$ и другие [2]. Как видно на рис. 6.1, з, конфигурация наименьшего устойчивого лигандного металлического нанокластера с $N = 13$ имеет форму 12-вершинного многогранника – икосаэдра.

Устойчивость безлигандных металлических нанокластеров в общем случае обусловлена двумя рядами магических чисел, один из которых связан с геометрическим фактором, т.е. плотной упаковкой атомов (как у лигандных нанокластеров), а другой – с особой электронной структурой нанокластеров, состоящей из двух подсистем: объединенных в ядро положительно заряженных ионов и окружающей их электронов, которые образуют электронные оболочки, подобные электронным оболочкам в атоме. Наиболее устойчивые электронные конфигурации нанокластеров образуются при условии полного заполнения электронных оболочек, что соответствует определенным числам электронов – так называемым “электронным магическим” числам.

Устойчивость углеродных нанокластеров обусловлена магическими числами атомов углерода. Различают малые углеродные нанокластеры (с $N < 24$) и большие (с $N \geq 24$) [2]. Малые нанокластеры проявляют устойчивость при нечетных магических числах ($N = 3, 7, 11, 19, 23$), среди них наиболее стабильными являются нанокластеры с $N = 7, 11, 19, 23$. В свою очередь, большие нанокластеры проявляют устойчивость при четных магических числах ($N = 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, \dots$), среди них наиболее стабильными являются нанокластеры с $N = 60$ и 70 . Углеродные нанокластеры с $N \geq 24$ иначе называют фуллеренами, которые принято обозначать символом C_N . Таким образом, наиболее стабильными являются фуллерены C_{60} и C_{70} . Следует заметить, что фуллерены также рассматриваются как полиморфные модификации углерода (наряду с графитом и алмазом). Это означает, что они представляют собой особые по структуре нанокристаллы. Итак, можно сказать, что на сегодняшний день имеется двойственный подход к определению фуллеренов – как нанокластеров, с одной стороны, и как нанокристаллов, с другой. Более того, довольно часто фуллерены рассматривают как гигантские молекулы углерода, что может быть обусловлено наличием аналогии в структуре фуллеренов и сложных молекул ряда органических соединений, характеризующихся пространственной конфигурацией, а также в характере проявления химических свойств тех и других.

Магические нанокластеры могут формироваться при различных условиях, как в объеме конденсирующейся среды, так и на поверхности подложки, которая может оказывать определенное влияние на характер формирования нанокластеров.

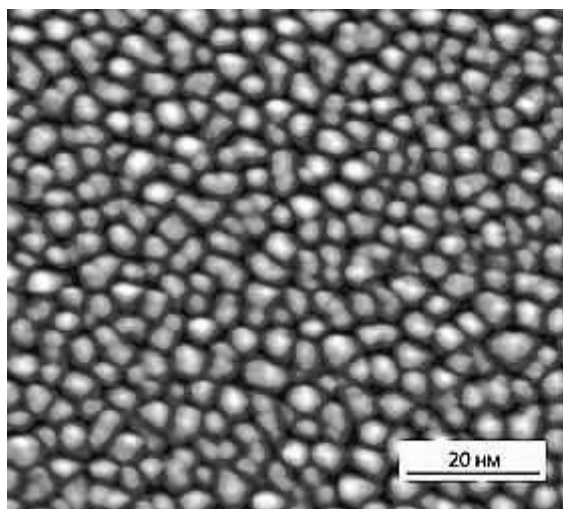


Рис. 4.2. Массив nanoостровков Si, полученных напылением пяти моноатомных слоев Si на поверхность Si (100), покрытую тонким слоем SiO_2 [3]
СТМ-изображение

Рассмотрим в качестве примера особенности образования наноразмерных островков при осаждении чужеродных атомов на поверхность твердого тела [3, 4]. Осажденные атомы мигрируют по поверхности и, соединяясь между собой, формируют островки. Этот процесс носит стохастический (случайный) характер. Поэтому островки различаются по размеру и распределены по поверхности неравно-

мерно (рис. 4.2). Однако при определенных условиях можно достигнуть весьма желательного в практическом отношении эффекта, когда все островки оказываются одинакового размера и образуют однородный массив, а в идеале – упорядоченную периодическую структуру [4]. В частности, если на атомарно-чистую поверхность кремния Si (111) при температуре около 550°C в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-10}$ Торр) осадить около 1/3 моноатомного слоя алюминия, то на поверхности формируется упорядоченный массив нанокластеров – островков атомного размера (рис. 4.3). Все нанокластеры оказываются идентичными: каждый из них включает строго определенное число атомов Al, равное 6, которое для нанокластеров является магическим. Кроме того, атомы Al взаимодействуют с атомами Si. В результате образуется конфигурация, состоящая из шести атомов Al и трех атомов Si. Таким образом, формируются особые нанокластеры типа Al_6Si_3 .

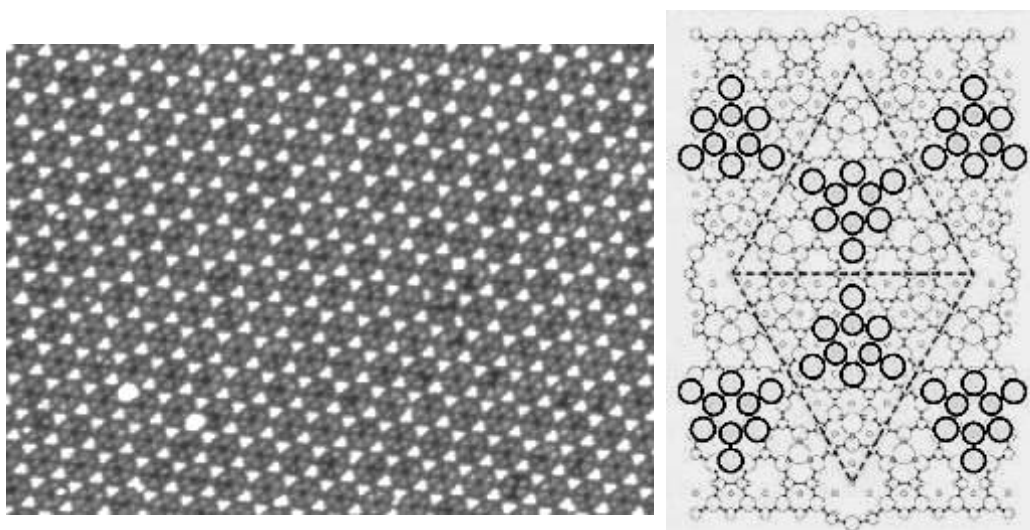


Рис. 4.3. Упорядоченный массив магических кластеров, полученный на поверхности Si (111) в результате самоорганизации осажденных атомов Al [4]

слева – СТМ-изображение, иллюстрирующее общий вид массива;
справа – схема атомного строения магических кластеров: каждый кластер состоит из шести атомов Al (внешние кружки) и трех атомов Si (внутренние кружки).

Формирование магических нанокластеров в данном случае объясняется двумя важными факторами. Первый фактор обусловлен особыми свойствами конфигурации атомов Al и Si, в которой все химические связи оказываются замкнутыми, благодаря чему она имеет высокую устойчивость. При добавлении или удалении одного или нескольких атомов такой устойчивой конфигурации атомов не возникает. Второй фактор обусловлен особыми свойствами поверхности Si (111), которая оказывает упорядочивающее действие на зарождение и рост nanoостровков. При этом размер магического нанокластера

Al_6Si_3 удачно совпадает с размером элементарной ячейки поверхности, благодаря чему в каждой половине ячейки помещается ровно по одному нанокластеру. В результате образуется практически идеальный упорядоченный массив магических нанокластеров.

4.1.2. Неупорядоченные нанокластеры и нижний предел нанокристалличности

Неупорядоченные нанокластеры представляют собой неустойчивые формирования, аналогичные по структуре так называемым ван-дер-ваальсовым молекулам – скоплениям небольшого числа молекул (атомов), возникающими за счет слабого взаимодействия, обусловленного ван-дер-ваальсовыми силами. Они ведут себя подобно жидкостям и склонны к самопроизвольному распаду.

Неупорядоченные нанокластеры играют ключевую роль в процессах образования нанокристаллов, фактически являясь прообразами нанокристаллов, иначе называемых кристаллическими наночастицами, которые характеризуются упорядоченным расположением атомов или молекул и сильными химическими связями – подобно массивным кристаллам (макрокристаллам).

Нанокристаллы могут иметь размеры до 10 нм и более и, соответственно, содержать довольно большое число атомов или молекул (от нескольких тысяч до нескольких сотен тысяч и выше) [5]. Что же касается нижнего предела размера нанокристаллов, то этот вопрос требует специального обсуждения. В этой связи представляет особый интерес анализ кластерных механизмов кристаллизации.

Рассмотрим в качестве примера кристаллизацию пересыщенного раствора [6, 7]. Существуют три основных модели зародышеобразования: флуктуационная (ФМЗ), кластерная (КМЗ) и флуктуационно-кластерная (ФКМЗ) – в соответствии с тем, что в каждой из них принимается в качестве первоисточника образования зародышей.

Согласно ФМЗ зародыши возникают в результате флуктуаций плотности раствора, т.е. непосредственным источником зародышей являются флуктуационные скопления атомов растворенного вещества – локальные области раствора объемом V_f с повышенной плотностью $\rho_f > \rho_m$, где ρ_m – плотность в основном, не подверженном флуктуациям объеме раствора – матрице. В общем случае флуктуации приводят к образованию нанокластеров различного объема V_c . Нанокластеры с $V_c < V_{c(cr)}$, где $V_{c(cr)}$ – некоторый критический

объем, сразу же распадаются на исходные атомы. Нанокластеры с $V_c > V_{c(cr)}$ становятся устойчивыми зародышами, способными продолжать свой рост. Нанокластеры с $V_c = V_{c(cr)}$ – это критические зародыши, которые находятся в состоянии неустойчивого равновесия: они распадаются либо превращаются в устойчивые зародыши.

Согласно КМЗ зародыши образуются из нанокластеров, которые, в свою очередь, возникают из флуктуационных скоплений. Особенность КМЗ заключается в том, что она допускает для кластеров с $V_c < V_{c(cr)}$ возможность некоторого времени жизни, в течение которого нанокластеры способны изменяться в своем объеме, уменьшаясь вплоть до полного распада либо увеличиваясь вплоть до перехода в устойчивые зародыши. Считается, что нанокластеры изменяются в объеме либо за счет присоединения к ним отдельных атомов из матрицы или же отрыва от них атомов и их перехода в матрицу либо за счет объединения нанокластеров в ходе взаимных столкновений.

Согласно ФКМЗ зарождение кристаллов происходит путем взаимодействия ранее образовавшихся нанокластеров с $V_c < V_{c(cr)}$ и флуктуационных скоплений. Возможность такого взаимодействия обусловлена непрерывной миграцией нанокластеров в объеме среды и неоднородностью пространственно-временного распределения флуктуаций, в результате чего местоположение флуктуаций, возникающих в период миграции нанокластеров, может случайным образом совпадать с местоположением нанокластеров. Как следствие, нанокластеры способны существенно укрупняться за счет присоединения к ним атомов из флуктуационных скоплений.

Таким образом, обязательным условием образования кристаллической фазы является возникновение критических зародышей, т.е. неупорядоченных нанокластеров определенного размера, при котором они становятся потенциальными центрами кристаллизации. Отсюда следует, что размер критических зародышей можно рассматривать, с одной стороны, как нижний предел нанокристаллического состояния, т.е. как минимально возможный размер нанокристаллов, способных сформироваться в результате кристаллизации, и, с другой, – как верхний предел нанокластерного состояния, т.е. как максимально возможный размер неупорядоченных нанокластеров, при достижении которого они переходят в устойчивое состояние и превращаются в нанокристаллы. Согласно оценочным данным критические зародыши имеют размеры порядка 1 нм [8]. Необходимо заметить, что для любого вещества нет строго фиксированного размера критических зародышей, так как этот размер зависит от свойств кристаллизующей среды, в частности, от степени ее отклоне-

ния от состояния термодинамического равновесия (в случае растворов – от степени их пересыщения).

В идеальном случае нанокристаллы, формирующиеся в процессе кристаллизации, имеют совершенную монокристаллическую структуру, что возможно при их образовании в результате разрастания кластеров путем последовательного присоединения к ним отдельных атомов или молекул кристаллизуемого вещества. В действительности же структура нанокристаллов может характеризоваться различными дефектами: вакансиями, дислокациями и др. Следует, однако, заметить, что вероятность возникновения этих дефектов крайне мала и существенно понижается с уменьшением размеров наночастиц. В частности, оценочный расчет показывает, что наночастицы с размером менее 10 нм практически не содержат вакансий [9]. Высокое совершенство структуры кристаллов малых размеров является давно известным фактом: характерный тому пример – нитевидные кристаллы (так называемые “усы”), имеющие вид стержней диаметром порядка 1 мкм и менее и практически не содержащие дефектов.

Образование нанокристаллов по кластерному механизму, а именно: путем объединения ряда нанокластеров может стать причиной формирования неоднородной, блочной структуры. Возможность существования такой структуры нанокристаллов подтверждается результатами их исследования методами дифракционного анализа и электронной микроскопии, свидетельствующими о том, что они по своей структуре могут соответствовать как монокристаллам, так и поликристаллам. В частности, исследования наночастиц керамики на основе ZrO_2 показывают, что они могут состоять из нескольких различающихся между собой структурных фрагментов [10].

Существует и иной подход к оценке минимально возможного размера нанокристаллов, основанный на анализе особенностей их кристаллического строения. В нанокристаллах, так же как и в макрокристаллах, атомы в своем пространственном расположении образуют кристаллическую решетку. Одной из важнейших характеристик кристаллической решетки является координационное число, т.е. число ближайших к данному атому соседних атомов. Совокупность ближайших соседних атомов образует так называемую 1-ю координационную сферу. Аналогично можно говорить о 2-й, 3-й, 4-й и т.д. координационных сферах. По мере уменьшения размера нанокристалла может сложиться такая ситуация, что элементы симметрии, присущие данному типу кристаллов, будут исчезать, т.е. дальний порядок в расположении атомов будет нарушаться и, соответственно, количество координационных сфер будут

сокращаться. Условно принято считать, что нижний предел нанокристаллического состояния наступает в том случае, когда размер нанокристаллов становится соизмеримым с тремя координационными сферами (например, для Ni это соответствуют 0,6 нм) [9]. С дальнейшим уменьшением размеров нанокристаллы переходят в нанокластеры, важнейшей отличительной особенностью которых по сравнению с нанокристаллами является потеря симметрии, свойственной кристаллической структуре.

4.2. Нанокристаллы

4.2.1. Неорганические нанокристаллы

Нанокристаллы неорганического состава имеют весьма широкое распространение как в природе, так и в технике. Существующие методы позволяют получать неорганические нанокристаллы самого разнообразного состава [1, 5, 6]:

- металлов и сплавов (чаще всего на основе Fe);
- керамики на основе простых оксидов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.), двойных оксидов (шпинели $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), тройных оксидов (кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), нитридов (AlN , TiN и др.), оксинитридов ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ и др.), карбидов (TiC , ZrC и др.);
- углерода (алмаза, графита);
- полупроводников (CdS , CdSe , InP и др.).

Возможно также получение композиционных неорганических нанокристаллов, например, состава WC-Co [1].

Размеры получаемых нанокристаллов могут изменяться в довольно широких пределах: от 1 до 100 нм и более – в зависимости от вида нанокристаллов и методов их получения. В большинстве случаев они не превышают 100 нм для металлов и керамики, 50 нм для алмаза и графита и 10 нм для полупроводников [1, 6].

Чаще всего неорганические нанокристаллы получают в виде нанопорошков. Индивидуальные кристаллические наночастицы могут быть образованы в ходе приготовления наносuspensions, где они играют роль дисперсной фазы. Кроме того, они могут входить в состав матрицы нанокомпозитов. Такие нанокристаллы называют матричными.

Кристаллические наночастицы неорганических веществ довольно широко распространены в природе [11]. Чаще всего они распределяются в атмосфере, образуя наноаэрозоли. В значительных количествах содержатся наночастицы в гидротермальных растворах, обычно имеющих температуру около 400°C. Однако при охлаждении растворов (в результате соединения с холодной водой), наночастицы укрупняются, становясь визуально наблюдаемым. Также они существуют в горных породах и магме. В горных породах наночастицы образуются в результате процессов химического выветривания кремнезема, алюмосиликатов, магнетитов и других видов минералов. Изливающаяся на поверхность Земли магма, находясь в ее глубине, участвовала в высокотемпературных геологических процессах и проходила образования стадии наночастиц, которые затем становились зародышем для роста крупных кристаллов полезных ископаемых и просто силикатов, формирующих земную кору.

Кроме того, кристаллические наночастицы существуют в космосе, где они образуются при физических процессах, включающих ударный (взрывной) механизм, а также электрические разряды и реакции конденсации, происходящие в солнечной туманности. Еще в конце 1980-х годов американцы на своих космических кораблях собрали протопланетную пыль. Анализ, выполненный в земных лабораториях, показал, что эта пыль имеет размеры от 10 до примерно 150 нм и относится углистым хондритам. Подобный состав имеют минералы, содержащиеся в мантии Земли. Отсюда можно сделать вывод, что, по крайней мере, планеты земной группы Солнечной системы произошли из наночастиц, состав которых отвечает углистым хондритам.

Нанокристаллы обладают рядом необычных свойств, важнейшая особенность которых заключается в проявлении размерных эффектов.

Нанокристаллы имеют значительную удельную поверхность, которая заметно увеличивает их реакционную способность. Для сферической наночастицы с диаметром d и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя в общем ее объеме V определяется выражением [1]

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\pi d^3 / 6 - \pi (d - 2\delta)^3 / 6}{\pi d^3 / 6} \approx 6 \frac{\delta}{d}. \quad (4.2)$$

При $d = 10-20$ нм и $\delta = 0,5-1,5$ нм (что соответствует 3-4 атомным монослоям) на поверхностный слой приходится до 50% всего вещества наночастицы. Считается [6], что традиционные представления о поверхностной

энергии макрочастиц оказываются вполне приемлемыми для наночастиц размером более 10 нм. При размере менее 1 нм практически вся наночастица может приобретать свойства поверхностного слоя, т.е. переходить в особое состояние, отличное от состояния макрочастиц. Характер состояния наночастиц в промежуточной области размеров 1-10 нм может проявляться различным образом для наночастиц разных видов.

В энергетическом отношении нанокристаллам выгодно принимать такие состояния, при которых их поверхностная энергия уменьшается. Поверхностная энергия является минимальной для кристаллических структур, характеризующихся плотнейшими упаковками, поэтому для нанокристаллов наиболее предпочтительны гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотно-упакованная (ГПУ) структуры (рис. 4.4).

Так, например, электронографические исследования показывают, что нанокристаллы ряда металлов (Nb, Ta, Mo, W) размером 5-10 нм имеют ГЦК или ГПУ решетки, в то время как в обычном состоянии эти металлы имеют объемно-центрированную (ОЦК) решетку [1].

В плотнейших упаковках (рис. 4.4) каждый шар (атом) окружен двенадцатью шарами (атомами), следовательно, эти упаковки имеют координационное число 12. Для кубической упаковки координационный многогранник – кубооктаэдр, для гексагональной упаковки – гексагональный кубооктаэдр.

Переход от массивных кристаллов к нанокристаллам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки [1]. Например, методом электронографии установлено, что уменьшение размера нанокристаллов Al от 20 до 6 нм приводит к уменьшению периода решетки на 1,5%. Аналогичное уменьшение периода решетки на 0,1% наблюдалось при уменьшении размера частиц Ag и Au от 40 до 10 нм (рис. 4.5). Размерный эффект периода решетки отмечен не только для металлов, но также для соединений, в частности, нитридов титана, циркония и ниобия.

В качестве возможных причин этого эффекта рассматриваются такие, как влияние избыточного давления Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, создаваемого поверхностным натяжением σ , величина которого повышается с уменьшением размера частиц r ; а также некомпенсированность для сравнительно малых наночастиц межатомных связей атомов поверхности в отличие от атомов, расположенных внутри наночастиц, и, как следствие, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности наночастиц [1].

При анализе изменения периода решетки наночастиц следует принимать во внимание отмеченную выше возможность перехода от менее плотных

структур к более плотным при уменьшении размера наночастиц. Например, согласно электронографическим данным при уменьшении диаметра d наночастиц Gd, Tb, Dy, Er, Eu и Yb от 8 до 5 нм сохранялись ГПУ структура и параметры решётки, характерные для массивных металлов, а при дальнейшем уменьшении размера наночастиц наблюдалось заметное уменьшение параметров решетки; однако одновременно с этим изменялся вид электронограмм, что свидетельствовало о структурном превращении – переходе от ГПУ к более плотной ГЦК структуре, а не об уменьшении параметров ГПУ решётки [1]. Таким образом, для достоверного выявления размерного эффекта на периоде решётки наночастиц необходимо учитывать также возможность структурных превращений.

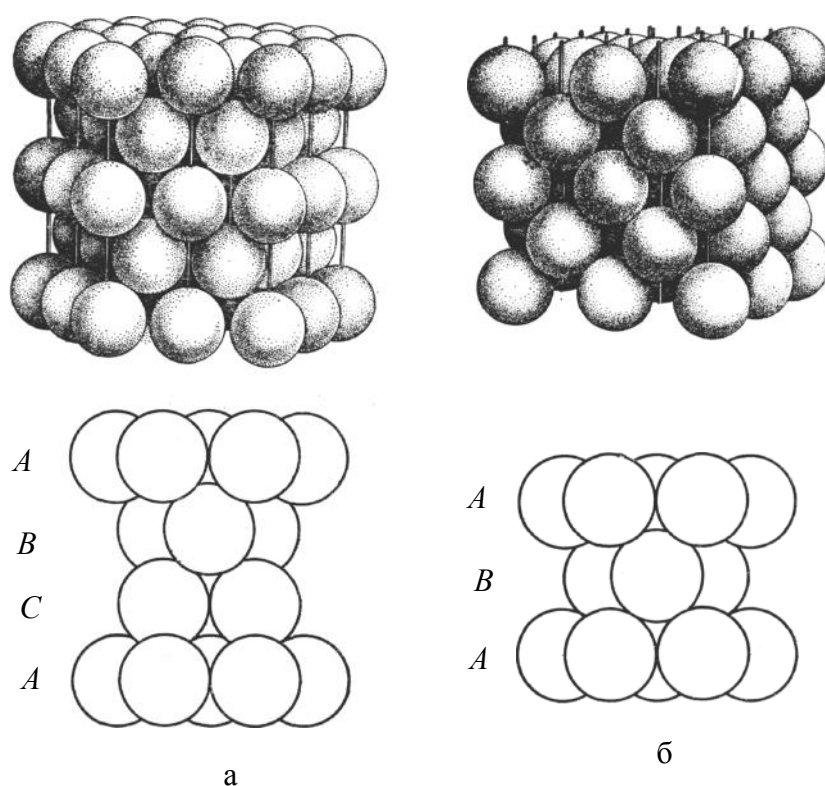


Рис. 4.4. Кристаллические структуры с плотнейшими упаковками атомов [1]

а – трехслойная кубическая упаковка, ...ABCABCABC...,
б – двухслойная гексагональная упаковка, ...ABABAB...

Размерная зависимость поверхностной энергии нанокристаллов определяет соответствующую зависимость температуры плавления, которая в случае нанокристаллов изометрической формы может быть приблизительно описана формулой

$$T_{mr} = T_m \left(1 - \frac{\alpha}{r}\right), \quad (4.3)$$

где T_{mr} – температура плавления нанокристалла, зависящая от его размера r , T_m – температура плавления массивного кристалла, α – постоянная, завися-

щая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии [1].

Как правило, размерный эффект температуры плавления имеет место для нанокристаллов размером менее 10 нм. Для нанокристаллов размером более 10 нм этот эффект практически не проявляется и наночастицы при плавлении ведут себя подобно массивным образцам.

Особенности размерного

эффекта температуры нанокристаллов изучались в основном в ходе плавления островковых пленок ряда металлов с использованием метода элеткронографии [12]. Островковые пленки получали путем испарения металла и его последующего осаждением на подложку. При этом на подложке формировались нанокристаллы в виде островков размерами около 5 нм. Уменьшение температуры плавления наблюдалось экспериментально для нанокристаллов различных веществ: Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ga, In, Pb, Sn и др. [1, 12]. На рис. 4.6 показан типичный вид зависимости T_{mr} для нанокристаллов золота.

Причины размерного эффекта температуры плавления до сих пор до конца не выяснены [1, 12]. Согласно так называемому поверхностному механизму плавления, нанокристаллы начинают плавиться с поверхности с образованием жидкой оболочки, после чего фронт плавления распространяется вглубь объема. При этом за температуру плавления нанокристалла принимается температура равновесия между кристаллическим ядром и окружающей его жидкой оболочкой. Согласно так называемому колебательному механизму плавления нанокристаллов, по мере повышения температуры амплитуда тепловых колебаний атомов около их равновесного положения в кристаллической решетке увеличивается и, когда она достигает некоторой

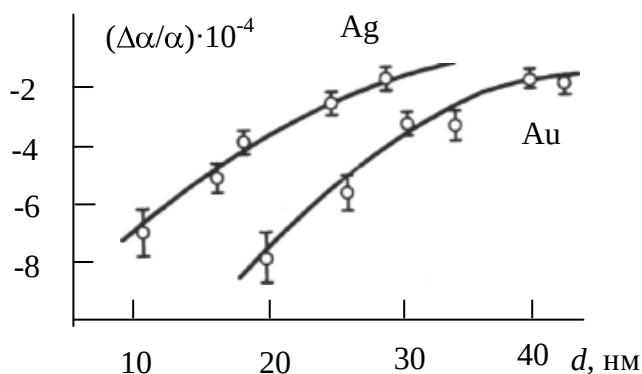


Рис. 4.5. Относительное изменение периода решетки $\Delta\alpha/\alpha$ в зависимости от диаметра d наночастиц серебра Ag и золота Au [6]

критической доли расстояния между равновесными положениям соседних атомов, колебания начинают взаимно интерферировать таким образом, что нанокристалл становится механически нестабильным. При этом температура плавления носит случайный характер, а наиболее вероятные ее значения определяются величиной, связанной с характерным временем флуктуационного преодоления энергетического барьера плавления.

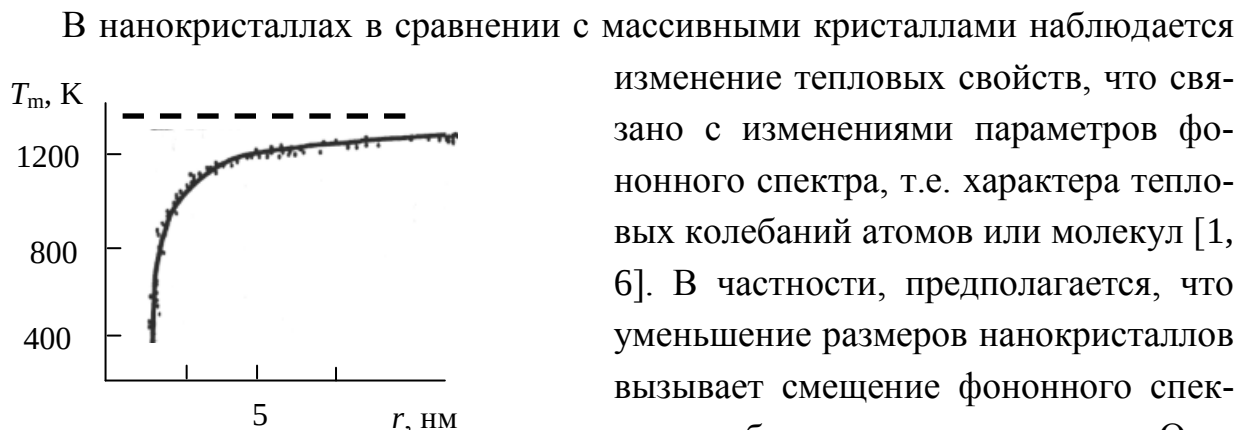


Рис. 4.6. Зависимость температуры плавления T_m от радиуса r наночастиц Au [6]

сплошная линия — расчёт по формуле (1);
пунктир — температура плавления макроскопического образца Au

изменение тепловых свойств, что связано с изменениями параметров фононного спектра, т.е. характера тепловых колебаний атомов или молекул [1, 6]. В частности, предполагается, что уменьшение размеров нанокристаллов вызывает смещение фононного спектра в область высоких частот. Особенности фононного спектра нанокристаллов отражаются, прежде всего, на их теплоемкости — отношении элементарного количества теплоты, сообщаемого им в каком-либо процессе, к соответствующему изменению их

температуры. Теплоемкость нанокристаллов зависит не только от их размеров, но также от состава. Например, у неметаллических материалов наибольший вклад в теплоемкость дает энергия тепловых колебаний атомов или молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки (решеточная теплоемкость), в то время как у металлов, кроме того, сравнительно малый вклад в теплоемкость вносят электроны проводимости (электронная теплоемкость).

Исследования теплоемкости нанокристаллов проводились в основном на примере металлов [1]. Установлено, что теплоемкость наночастиц Ni размером ~20 нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивного никеля при температуре 300-800К. Аналогично, теплоемкость наночастиц Cu размером ~50 нм почти в 2 раза больше теплоемкости массивной меди при температуре менее 450К. Результаты измерения теплоёмкости наночастиц Ag размером 10 нм в области очень низких температур 0,05-10,0 К в магнитном поле с плотностью магнитного потока до 6Тл показывают, что при $T > 1\text{К}$ теплоёмкость наночастиц Ag в 3-10 раз больше теплоёмкости массивного серебра. На рис.

4.7 показана температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd разных размеров.

Нанокристаллы характеризуются особыми электронными, магнитными и оптическими свойствами, которые обусловлены различными квантово-механическими явлениями.

Особенности электронных свойств нанокристаллов начинают проявляться при условии, когда размер области локализации свободных носителей заряда (электронов) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля

$$\lambda_B \approx h / \sqrt{2m^* E}, \quad (4.3)$$

где m^* - эффективная масса электронов, значение которой определяется осо-

бенностями движения электронов в кристалле, E – энергия электронов, h – постоянная Планка [6]. При этом влияние размера на электронные свойства может быть различным для нанокристаллов разного состава. Например, для металлов $\lambda_B = 0,1-1,0$ нм, т.е. влияние размера становится заметным лишь для очень малых нанокристаллов, в то время как для полуметаллов (Bi) и полупроводников (особенно узкозонных – InSb) $\lambda_B \approx 100$ нм, т.е. влияние размера может быть ощутимо для нанокристаллов с довольно

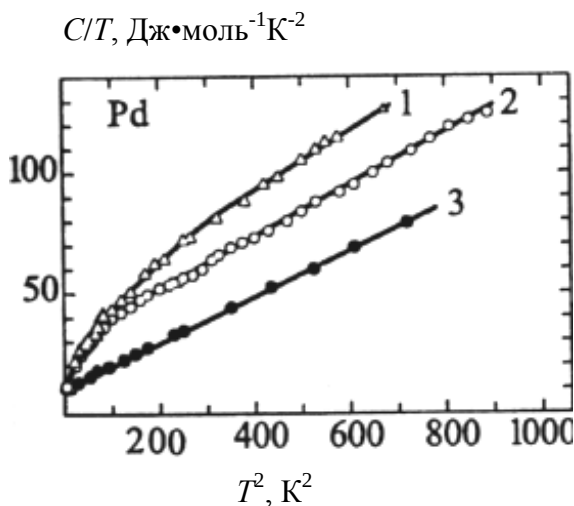


Рис. 4.7. Температурная зависимость теплоемкости C наночастиц Pd [6]

1, 2 – наночастицы размерами 3 нм и 6,6 нм,
3 – массивный палладий

но широким диапазоном размеров.

Характерным примером особого проявления магнитных свойств нанокристаллов является изменение магнитной восприимчивости и коэрцитивной силы с уменьшением размера нанокристаллов.

Магнитная восприимчивость χ устанавливает соотношение между намагниченностью M , характеризующей магнитное состояние вещества в магнитном поле и представляющей собой векторную сумму магнитных моментов элементарных носителей магнетизма в единице объема, и напряженностью намагничивающего поля H ($M = \chi H$). Значение χ и характер ее зависимости от напряженности магнитного поля и температуры служат крите-

риями для разделения веществ по магнитным свойствам на диа-, пара-, ферро- и антиферромагнетики, а также ферримагнетики. С учетом этого обстоятельства влияние размера на магнитную восприимчивость может быть различным для нанокристаллов разных типов магнитных веществ. Например, уменьшение размеров нанокристаллов от 1000 до 1 нм приводит к росту диамагнетизма в случае Se и к падению парамагнетизма в случае Te [1].

Коэрцитивная сила является важной характеристикой кривой намагничивания, численно равной напряженности поля H_c , которое необходимо приложить в направлении, обратном направлению намагничивающего поля, чтобы снять остаточную намагниченность. Величиной H_c определяется ширина петли магнитного гистерезиса, образующейся при прохождении полного цикла намагничивания – размагничивания, с учетом которой различают магнитные материалы подразделяются на магнитно-твердые (с широкой петлей гистерезиса, трудно перемагничиваются) и магнитно-мягкие (с узкой петлей гистерезиса, легко перемагничиваются). Результаты исследований ферромагнитных нанокристаллов ряда веществ показывают [1], что коэрцитивная сила растет при уменьшении нанокристаллов до некоторого критического размера. В частности, максимальные значения H_c достигаются для нанокристаллов Fe, Ni и Cu со средними диаметром 20-25, 50-70 и 20 нм соответственно.

Оптические свойства нанокристаллов, в частности, такие как рассеяние и поглощение света, довольно существенно проявляют свои особенности, заключающиеся в наличии размерной зависимости, при условии, когда размеры нанокристаллов заметно меньше длины волны излучения и не превышают 10-15 нм [1].

В большинстве случаев свойства нанокристаллов, обусловленные квантово-механическими явлениями, оказываются наиболее ярко выраженными в ансамблях наночастиц, в частности, в нанокристаллических материалах или в матричных наноккомпозитах.

Технологии получения кристаллических наночастиц весьма разнообразны [1]. Обычно их синтезируют в виде нанопорошков.

Наиболее часто синтез наночастиц осуществляют из парогазовой фазы или плазмы, используя соответственно технологии испарения-конденсации и плазмохимического синтеза.

Согласно технологии испарения-конденсации наночастицы формируются путем кристаллизации из парогазовой смеси, которая образуется при испарении исходного материала при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа (Ar, He, N₂,) низкого давления и затем конденсируется вблизи

или на холодной поверхности. Кроме того, испарение и конденсация могут происходить в вакууме. В этом случае наночастицы кристаллизуются из чистого пара.

Технология испарения-конденсации широко используется для получения наночастиц металлов (Al, Ag, Au, Cd, Cu, Zn) и сплавов (Au-Cu, Fe-Cu), керамики (карбидов, оксидов и нитридов металлов), а также полупроводников (Se, As) [5].

Для испарения материала применяют различные способы нагрева. Так, например, металлы можно нагревать в тигле, помещенном в электрической печи. Можно также подвергать нагреву металлическую проволоку путем пропускания через нее электрического тока. Подвод энергии к испаряемому материалу может осуществляться электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерным или электронным лучом. Наночастицы оксидов, карбидов и нитридов получают путем нагрева металлов в разреженной атмосфере газа-реагента – кислорода O_2 (в случае оксидов), метана CH_4 (в случае карбидов), азота N_2 или аммиака NH_3 (в случае нитридов). При этом для нагрева эффективно использовать импульсное лазерное излучение.

Парогазовая фаза может быть также образована в результате термического разложения металлоорганических соединений, используемых в качестве прекурсоров (исходных материалов). На рис. 4.8. показана схема установки, работающей с использованием такого рода прекурсоров, которые вместе с нейтральным газом-носителем подаются в нагреваемый трубчатый реактор. Образовавшиеся в реакторе наночастицы осаждаются на вращающийся охлаждаемый цилиндр, откуда они счищаются скребком в коллектор. Эта установка применяется для промышленного производства нанопорошков оксидов (Al_2O_3 , SeO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3), а также карбидов и нитридов.

Высокотемпературная парогазовая смесь может конденсироваться при ее поступлении в камеру с большим объемом, заполненную холодным инертным газом. При этом парогазовая смесь будет охлаждаться как за счет расширения, так и благодаря контакту с холодной инертной атмосферой. Возможен также способ конденсации, основанный на подаче в камеру коаксиально двух струй: парогазовая смесь подается вдоль оси, а по ее периферии поступает кольцевая струя холодного инертного газа.

Конденсацией из парогазовой фазы можно получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров. Размер, а также состав наночастиц

можно варьировать путем изменения давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), интенсивности и длительности нагрева, температурного градиента между испаряемым материалом и поверхностью, на которую происходит конденсация пара. Если размеры наночастиц очень малы, то они могут оставаться во взвешенном состоянии в газе, не осаждаясь на поверхность. В этом случае для сбора получаемых порошков применяют специальные фильтры, осуществляется центробежное осаждение или же улавливание жидкой пленкой.

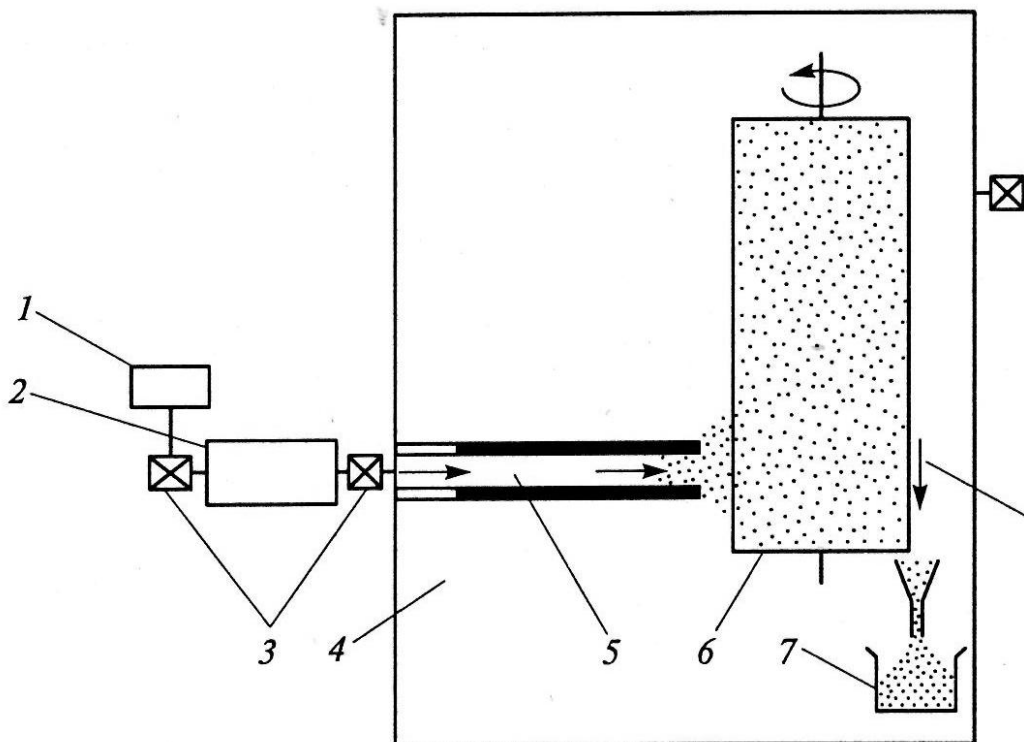


Рис. 4.8. Схема установки для получения керамических нанопорошков [6]

1 – подвод газа-носителя, 2 – источник прекурсора, 3 – регулирующие клапаны, 4 – рабочая камера, нагреваемый трубчатый реактор, 6 - охлаждаемый вращающийся цилиндр, 7 – коллектор, 8 - скребок

Согласно технологии плазмохимического синтеза наночастицы формируются в низкотемпературной (4000-8000 К) азотной, аммиачной, углеводородной или аргоновой плазме дугового, высокочастотного (ВЧ) или сверхвысокочастотного (СВЧ) разрядов. Характер процесса синтеза существенно зависит от типа плазмотрона – устройства, в котором генерируется плазма. Дуговые плазмотроны более производительны, однако ВЧ- и, особенно, СВЧ-плазмотроны обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков (рис. 4.9).

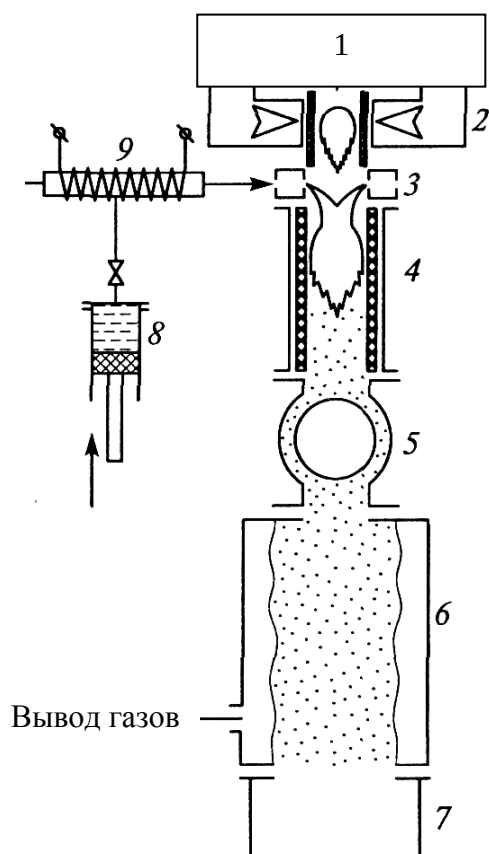


Рис. 4.9. Схема СВЧ-установки плазмохимического синтеза [6]

- 1 – СВЧ-генератор,
 2 – плазмотрон, 3 – устройство ввода реагентов, 4 – реактор,
 5 – теплообменник, 7 – сборник порошка, 8 – дозатор реагентов,
 9 – испаритель

Плазмохимическая технология широко используется для промышленного получения нанопорошков керамики (Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , AlN , Si_3N_4 , TiN , BC , SiC , TaC , WC и др.) а также порошков композиционного состава (типа $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$, TiB_2+TiN). Синтез оксидов проводится в плазме электродугового разряда путем испарения металла с последующим окислением паров или окислением частиц металла в кислороде. Карбиды металлов, бора и кремния обычно получают взаимодействием хлоридов соответствующих элементов с водородом и метаном или другими углеводородами в аргоновой дуговой или ВЧ-плазме, нитриды – взаимодействием хлоридов с аммиаком или смесью азота и водорода в СВЧ-плазме. Плазмохимическим синтезом также получают нанопорошки металлов. Например, нанопорошки меди получают восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме. Особенно перспективен плазмохимический синтез тугоплавких металлов

(W, Mo и др.). Синтезируемые наночастицы обычно имеют размеры от 10 до 100-200 нм и более.

Высокой эффективностью отличаются технологии получения кристаллических наночастиц, основанные на использовании высокоэнергетических механических воздействий. К ним относятся механохимический, детонационный и электровзрывной синтез.

Механохимический синтез основан на обработке твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация материалов, интенсификация массопереноса и перемешивания компонентов смеси на атомарном уровне, активизация химического взаимодействия твердых реагентов.

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений, релаксация которого может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, образования различных дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Кроме того, механическое воздействие является локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Механическое истирание представляет собой высокопроизводительный способ массового получения нанопорошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии таких элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала.

Для механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы, которые обеспечивают средний размер получаемых порошков от 200 до 5-10 нм.

Детонационный синтез основан на использовании энергии ударной волны. Он широко применяется для получения алмазных порошков со средним размером частиц 4 нм – путем ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при давлении в ударной волне до нескольких десятков ГПа. Возможно также получение алмазных порошков путем взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и относительно низким содержанием кислорода.

Детонационный синтез применяется для получения нанопорошков оксидов Al, Mg, Ti, Zr, Zn и других металлов. При этом в качестве исходного материала используются металлы, которые подвергаются обработке в активной кислородсодержащей среде (например, $O_2 + N_2$). В этом случае на стадии разлета металла происходит его горение с образованием нанодисперсного оксида. Технология детонационного синтеза также позволяет получать нитевидные кристаллы MgO, средний диаметр которых составляет 60 нм, а отношение длины к диаметру достигает 100. Кроме того, при использовании углеродсодержащей атмосферы CO_2 можно синтезировать нанотрубки.

Электровзрывной синтез, используемый для получения нанопорошков металлов и сплавов, представляет собой процесс электрического взрыва тонкой металлической проволоки диаметром 0,1-1,0 мм при кратковременном прохождении по ней мощного импульса тока. Электровзрыв сопровождается генерацией ударных волн и вызывает быстрый нагрев металлов со скоростью более $1 \cdot 10^7$ К/с до температур, превышающих 10^4 К. Металл перегревается выше температуры плавления и испаряется. В результате конденсации в потоке быстрорасширяющегося пара образуются частицы размером до 50 нм и менее.

Кристаллические наночастицы могут быть синтезированы в реакциях, стимулированных нагреванием. При термическом разложении в качестве исходного материала обычно используют сложные элементо- и металлоорганические соединения, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды и амиды металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Путем пиролиза формиатов железа, кобальта, никеля, меди в вакууме или в инертном газе при температуре 470-530 К получают порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм.

В практическом отношении представляет интерес термическое разложение металлоорганических соединений путем ударного нагрева газа, который происходит в ударной трубе. На фронте ударной волны температура может достигать 1000 -2000 К. Образующийся сильно пересыщенный пар металла быстро конденсируется. Таким способом получают нанопорошки железа, висмута, свинца и других металлов. Аналогично, в ходе пиролиза создается сверхзвуковое истечение образующихся паров из камеры через сопло в вакуум. Пары при расширении охлаждаются и переходят в пересыщенное состояние, в результате чего формируются нанопорошки, истекающие из сопла в виде аэрозоля.

Термическим разложением получают нанопорошки карбида и нитрида кремния из поликарбосиланов, поликарбосилокванов и полисилазанов; карбида бора нитрида алюминия из полиамидимида алюминия (в среде аммиака); карбида бора карбид бора из поливинилпентаборана и т.д.

Эффективным методом получения металлических нанопорошков является восстановление соединений металлов (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К.

Широкое распространение находят технологии получения нанопорошков с помощью коллоидных растворов, которые заключаются в синтезе на-

ночастиц из исходных реагентов раствора и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Например, нанопорошок сульфида кадмия получают осаждением из раствора перхлората кадмия и сульфида натрия. При этом рост размеров наночастиц прерывают скачкообразным увеличением pH раствора.

Процесс осаждения из коллоидных растворов обладает высокой селективностью и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам. Недостатком процесса является опасность коалесценции получаемых наночастиц, для предотвращения которой применяют различные полимерные добавки. Полученные таким способом металлические кластеры золота, платины, палладия обычно содержат от 300 до 2000 атомов. Кроме того, для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агломерированных наночастиц, прокаливают. Например, нанопорошок карбида кремния (размер частиц 40 нм) получают гидролизом органических солей кремния с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К.

В ряде случаев для синтеза коллоидных частиц оксидов используют гидролиз солей металлов. Например, нанопорошки оксида титана, циркония, алюминия, иттрия можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов.

Для получения высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка, в ходе которой раствор распыляется в камеру с криогенной средой, где капельки раствора замерзают в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше равновесного давления над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают нанопорошки.

Особый интерес представляет синтез кристаллических наночастиц в матрицах. Один из возможных методов получения матричных нанокристаллов основан на частичной кристаллизации быстро затвердевающих аморфных сплавов. При этом образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе кристаллические наночастицы. На рис. 4.10 показана микрофотография быстро затвердевшего аморфного сплава $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ с дисперсными включениями кристаллической фазы и снятые с некоторых участков сплава электронограммы.

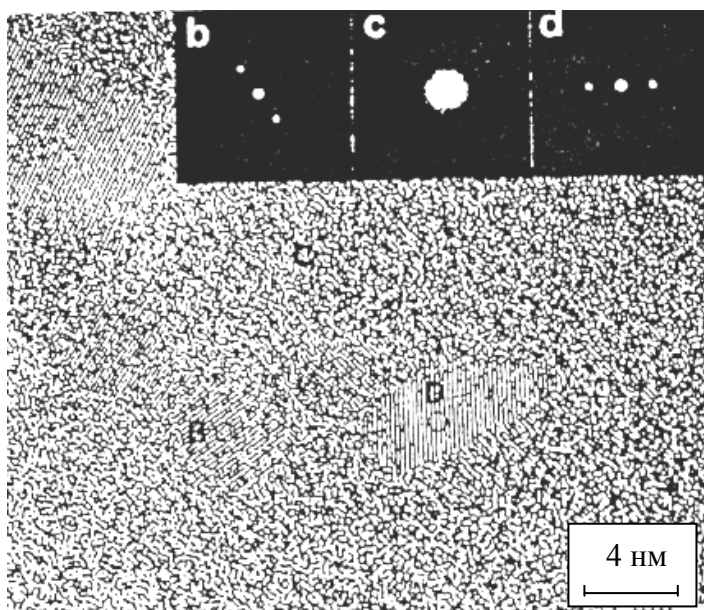


Рис. 4.10. Структура быстро затвердевшего аморфного сплава $\text{Al}_{94.5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1.5}$ [2]

В аморфной матрице С распределены кристаллические наночастицы В, D и т.д. со средним размером 5-10 нм; b, c и d – фрактограммы с участков, принадлежащих соответственно областям В, С и D.

ных металлов, обладающих регулярной пористой структурой. При этом размеры образующихся наночастиц определяются размерами пор цеолитов (1-2 нм). Обычно матричные наночастицы выступают в качестве структурных элементов специально получаемых объемных нанокомпозитов.

4.2.2. Органические нанокристаллы

Органические нанокристаллы распространены гораздо менее по сравнению неорганическими. Среди них наиболее известны полимерные нанокристаллы. Они представляют собой нанокристаллы матричного типа, которые образуются в результате частичной кристаллизации полимеров из расплавов или растворов [6, 13, 14]. При этом формируемая структура полимеров состоит из аморфной матрицы и распределенных в ее объеме кристаллических нанокраплений. Объемной долей кристаллической фазы определяется степень кристалличности полимеров, которая может колебаться в довольно широких пределах – в зависимости от вида полимера и условий затвердевания. Например, у полиамида степень кристалличности может изменяться от 0 до 50%.

В качестве матриц, кроме металлов, широко используются полимеры, в частности, полиолефины и полиамиды, в которые могут быть введены металлические, керамические или углеродные наночастицы. Матричные наночастицы также могут быть получены в результате пропитки нанопористых материалов растворами с последующим осаждением веществ, содержащихся в растворах, в поры. Таким путем синтезируют, например, наночастицы металлов в цеолитах – алюмосиликатах щелочных или щелочноземельных металлов, обладающих регулярной пористой структурой. При этом размеры образующихся наночастиц определяются размерами пор цеолитов (1-2 нм). Обычно матричные наночастицы выступают в качестве структурных элементов специально получаемых объемных нанокомпозитов.

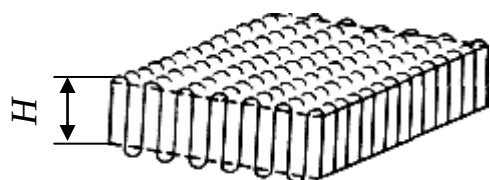


Рис. 4.11. Складчатая модель
полимерного нанокристалла [14]
 $H \approx 10$ нм

механизма кристаллизации форма нанокристаллов может ромбовидная (полиэтилен), гексагональная (полиформальдегид), тетрагональная (полиэтиленоксид), в виде параллелограмма (полиакрилонитрил) и др.

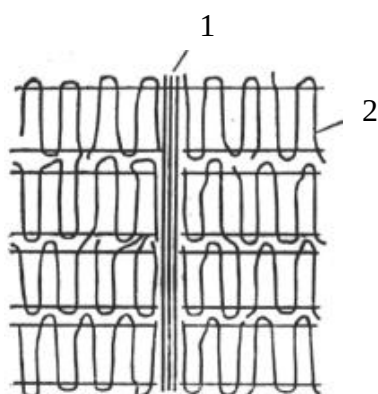


Рис. 4.12. Модель пачечной структуры
полимерного нанокристалла [14]
1 – центр пачечной структуры,
2 – ламелярный кристалл

играющая роль зародыша кристаллизации, располагается в направлении экструзии и перпендикулярно к плоскостям ламелей.

Полимерные нанокристаллы по своему строению представляют ламели, которые образуют гибкие макромолекулы, складывающиеся наподобие гармошки (рис. 4.11). Толщина ламелей составляет около 10 нм, в то время как длина может достигать до нескольких сотен нанометров. В зависимости от ме-

На практике в ходе переработки полимерных материалов кристаллизация обычно происходит под действием напряжений. Это приводит к тому, что ламели ориентируются вдоль некоторых определенных направлений. Например, в случае переработки полимерного материала методом экструзии они ориентируются перпендикулярно направлению экструзии. Это приводит к образованию так называемой пачечной структуры нанокристаллов (рис. 4.12). Центральная часть пачечной структуры,

Глава 5

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

5.1. Полиморфизм углерода

Долгие годы считалось, что углерод может иметь только две полиморфных модификации – алмаз и графит, которые существенно различаются своими свойствами. Алмаз – прозрачный, самый твердый из всех природных кристаллов, диэлектрик или полупроводник. Графит – черный, непрозрачный, один из самых мягких минералов, хороший проводник электричества. Алмаз гораздо плотнее графита: когда алмаз превращается в графит, объем материала увеличивается на 36%. При комнатной температуре и атмосферном давлении алмаз является нестабильной модификацией, в то время как графит – стабильной. Область стабильности алмаза соответствует высоким температурам и давлениям. Однако при обычных условиях скорость превращения алмаза в графит очень мала, поэтому алмаз существует в виде вполне устойчивой модификации.

Различия в свойствах алмаза и графита связаны с особенностями их кристаллического строения [1, 16, 17].

Алмаз – это кубическая модификация углерода. Структура алмаза состоит из двух взаимопроникающих ГЦК решеток, смещенных вдоль про-

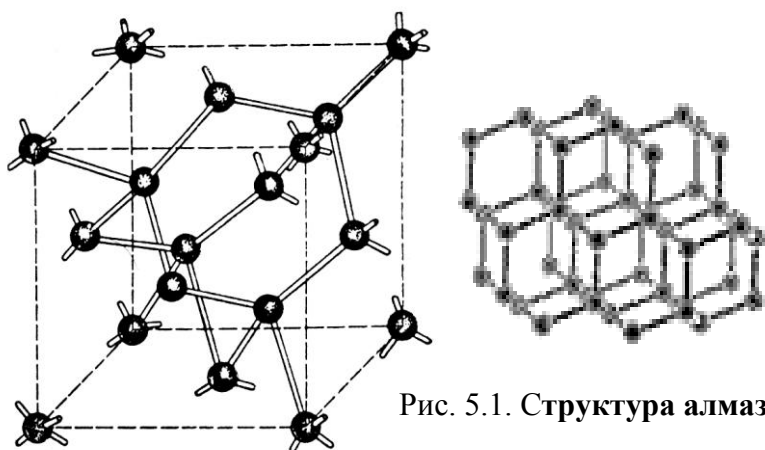


Рис. 5.1. Структура алмаза

странственной диагонали кубической решетки на четверть длины этой диагонали (рис. 5.1). Элементарная ячейка алмаза содержит 18 атомов углерода, из них 8 расположены в вершинах куба, 6 – в центрах граней куба и 4 – в центрах октантов, т.е. в центрах четырех из восьми кубов, образованных делением элементарной кубической ячейки тремя взаимно перпендикулярными плоскостями. Постоянная кристаллической решетки алмаза (длина ребра куба элементарной ячейки) равна 0,357 нм.

Графит – это гексагональная модификация углерода. Графит имеет слоистую структуру (рис. 5.2). Она состоит из чередующихся слоев, каждый из которых построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек – правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Расстояние между слоями 0,34 нм, между атомами в слое – 0,14 нм. Слои ориентированы относительно друг друга таким образом, что три вершины шестиугольника одного слоя расположены над центрами шестиугольника следующего слоя. Силы связи между атомами внутри слоя гораздо выше сил связи между слоями, благодаря чему в графите ярко выражена анизотропия свойств. Графит образует не бесконечные плоскости из шестиугольников, а существует в виде чешуек с линейными размерами около 20 нм. Вследствие слоистости структуры графит легко деформируется путем смещения вдоль плоскостей расположения слоев. Графитовые чешуйки, соскальзывающие вдоль этих плоскостей, оставляют след на бумаге, когда пишут графитовым карандашом.

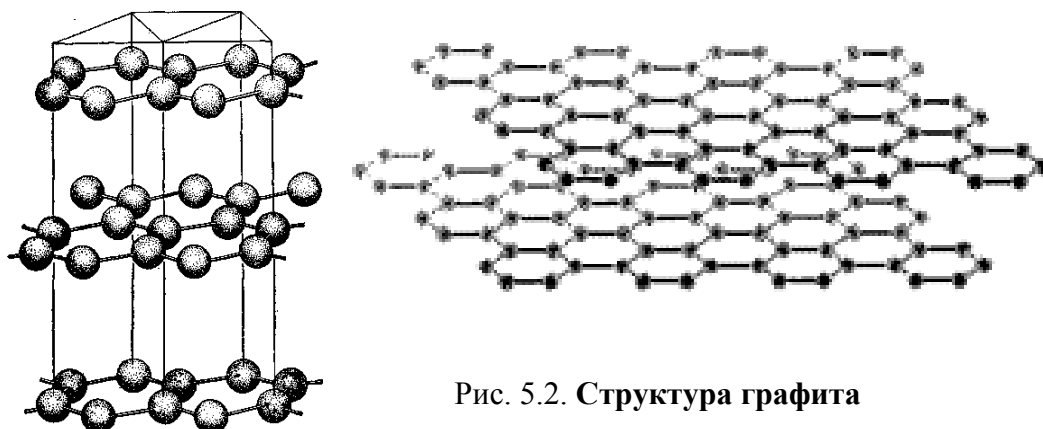


Рис. 5.2. Структура графита

Третьей полиморфной модификацией, открытой в 1960-е годы, является карбин, который представляет собой линейную структуру в виде сшитых цепочек из атомов углерода. Карбин составляет основу углеродных волокон, используемых в качестве сверхпрочного конструкционного материала.

Сравнительно новыми и необычными формами существования углерода являются фуллерены и нанотрубки. История открытия фуллеренов начинается с 1960-х годов, когда исследователи обратили внимание на то, что углерод может образовывать атомарные конфигурации типа выпуклых поверхностей. Интенсивные исследования в этой области ведутся со второй половины 1980-х годов. Фуллерены впервые были синтезированы в 1985 году, углеродные нанотрубки – в 1991 году.

Принято считать фуллерены и нанотрубки полиморфными модификациями углерода. Следует, однако, заметить, что полиморфизм – это свойство кристаллических тел, в то время как ни фуллерены, ни нанотрубки нельзя отнести к обычным кристаллам, структура которых характеризуется кристаллической решеткой. Фактически фуллерены представляют собой разновидность магических нанокластеров, имеющих вид каркасов сферической (близкой к сферической) формы, состоящих из пяти- и шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода. Нанотрубки относятся к фуллереноподобным материалам, поскольку они по своей структуре близки к фуллеренам. Наибольшее распространение получили углеродные нанотрубки, которые, так же как и фуллерены, представляют собой каркасы, состоящие из пяти- и шестиугольников, однако их форма не сферическая, а цилиндрическая.

При взаимодействии с другими веществами и фуллерены, и нанотрубки способны образовывать различные производные. Структуры, подобные фуллеренам и нанотрубкам, могут быть образованы не только из атомов углерода, но также из атомов других веществ.

5.2. Фуллерены

5.2.1. Фуллерен C_{60} и его аналоги

Свое название фуллерены получили в честь американского архитектора Б. Фуллера, который в 1954 году запатентовал метод строительства перекрытий больших помещений в виде ажурных куполообразных конструкций путем сочетания пяти- и шестиугольников, а в 1967 году сконструировал соответствующий купол павильона США на выставке в Монреале. Справедливости ради следует отметить, что формы подобного рассматривались еще в глубокой древности – Архимедом (287-212 г.г. до нашей эры), а позже Леонардо да Винчи (1452-1519 годы). Кроме того, Л. Эйлер (1707-1783 годы) вывел формулу, определяющую число многоугольников для различных криволинейных поверхностей, в том числе для сферы.

Наивысшей симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью обладает фуллерен C_{60} , который состоит из 60 атомов углерода и напоминает по форме футбольный мяч, поэтому его иногда называют футболеном (рис. 5.3).

Фуллерен C_{60} имеет вид правильного усеченного икосаэдра, образованного 20 правильными шестиугольниками и 12 правильными пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода, располагаются на сферической поверхности. Каж-

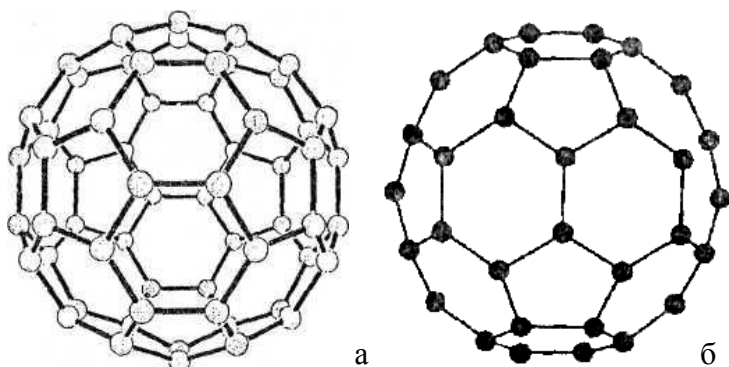


Рис. 5.3. Структура фуллерена C_{60} (а) и расположение атомов на его поверхности (б) [1, 2]

одного пятиугольника. Диаметр фуллерена C_{60} равен 0,71 нм.

Высокосимметричная конфигурация фуллерена C_{60} имеет шесть осей симметрии 5-го порядка, проходящих через двенадцать противоположно лежащих попарно пятиугольников, десять осей симметрии 3-го порядка, проходящих через двадцать противоположно лежащих шестиугольников, 30 осей симметрии 2-го порядка, проходящие через противоположно лежащие шестьдесят ребер шестиугольник-шестиугольник, и 30 осей симметрии 2-го

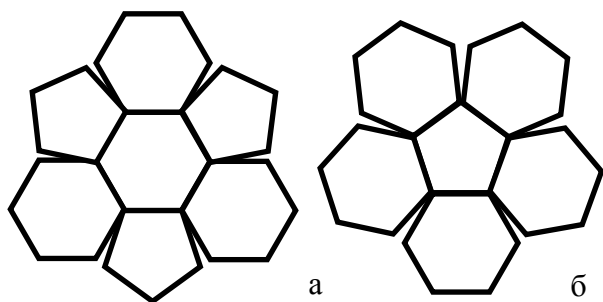


Рис. 5.4. Развертка поверхности фуллерена C_{60} вокруг шестиугольника (а) и пятиугольника (б)

порядка, проходящие через все противоположные шестьдесят вершин фигуры. Кроме того, эта конфигурация имеет несколько типов плоскостей симметрии 5-го, 3-го и 2-го порядков.

Структура других фуллеренов получается путем добавления (для высших) либо исключения (для низших) шестиугольников в структуру

C_{60} . Например, фуллерен C_{70} получается из C_{60} путем добавления пояса из десяти шестиугольников. По форме фуллерен C_{70} , в отличие от фуллерена C_{60} , напоминает не футбольный, а регбийный мяч (рис. 5.5). Высота фуллерена C_{70} (расстояние между пятиугольными гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях) составляет 0,78 нм. Структура самого низшего фуллерена C_{20} получается путем исключения всех двадца-

ти шестиугольников из структуры C_{60} . Фуллерен C_{20} представляет собой правильный додекаэдр, состоящий из двенадцати пятиугольников. Известны различные виды фуллеренов, в том числе содержащие до 100 атомов углерода (рис. 5.6). Однако среди них наиболее стабильны C_{60} и C_{70} .

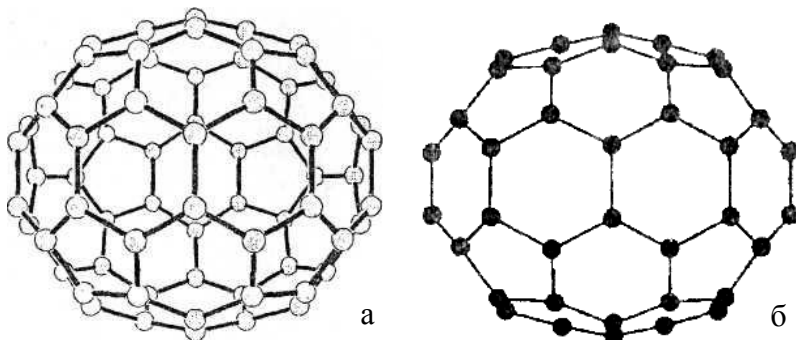


Рис. 5.5. Структура фуллерена C_{70} (а) и расположение атомов на его поверхности (б) [1, 2]

Из сравнения структуры графита и структуры фуллеренов можно заметить, что в обоих случаях они состоят из одних и тех же структурных элементов – шестизвенных колец углерода. Эта общая для обоих веществ особенность определяет подход к разработке методов получения фуллеренов, в основе которого лежит механизм,

включающий две следующие стадии: 1) разложение исходного графита на отдельные фрагменты, содержащие шестиугольники, и 2) сборка фрагментов в конфигурацию, соответствующую структуре фуллерена.

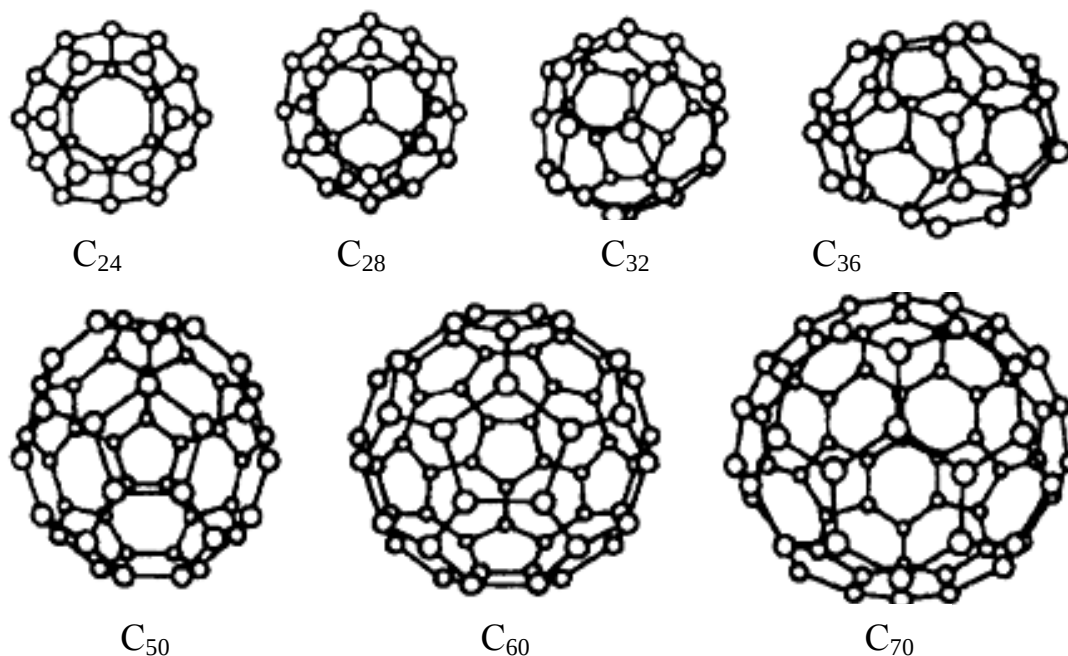


Рис. 5.6. Разновидности фуллеренов [3]

Графит распадается на фрагменты при испарении в ходе нагрева. Фрагменты образуются в результате разрыва связей между слоями графита, а также между отдельными атомами внутри слоев. По мере конденсации фрагмен-

ты соединяются друг с другом, разрастаются и, закручиваясь, формируют замкнутую конфигурацию (рис. 5.7). При этом возможны два варианта получения фуллеренов: 1) путем разрастания одного из фрагментов за счет последовательного присоединения к нему других фрагментов и 2) путем параллельного разрастания

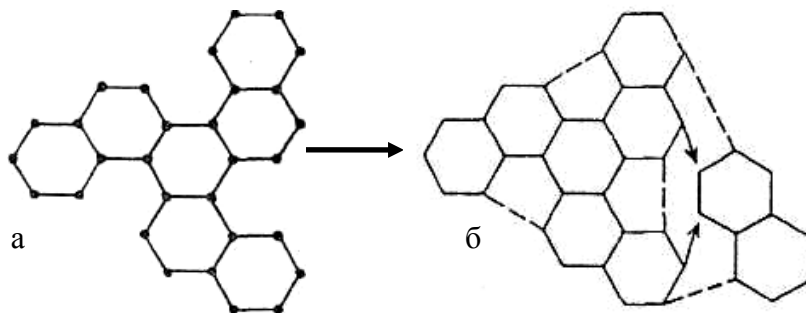


Рис. 5.7. Сема формирования фуллерена из фрагментов, содержащих шестиугольники [1]

а – отдельные фрагменты структуры,
б – объединение фрагментов

нескольких фрагментов и их последующего слияния.

Следует иметь в виду, что в общем случае графит может распадаться не только на фрагменты, содержащие шестиугольники, но и на более мелкие элементы структуры –

вплоть до атомарных звеньев и даже отдельных атомов. При этом формирование фуллерена начинается с образования и роста цепочек атомов, которые затем сворачиваются, соединяются между собой и в результате создают единый замкнутый каркас (рис. 5.8).

Индивидуальные (свободные от взаимодействия друг с другом и окружающей средой) фуллерены имеют необычные свойства, которые наиболее ярко выражены в фуллеренах C_{60} .

Фуллерены C_{60} характеризуются высокой ударной прочностью [3]. Так, если разогнать положительный ион C_{60}^+ до скорости 20000 км/час, что соответствует энергии ~ 80 эВ, то при соударении с твердой инертной поверхностью, исключаяющей химическое взаимодействие, например, с подложкой кремния или углерода, он практически не подвергается фрагментации, т.е. не разрушается, “отскакивая” от поверхности как резиновый мяч. Высокая прочность фуллеренов обусловлена высокой прочностью химических связей между атомами углерода – С-С связей: даже для простейшей фрагментации фуллерена C_{60} – отщепления от него группы C_2 необходима довольно значительная энергия

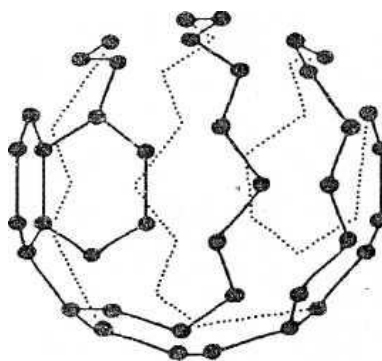


Рис. 5.8. Схема формирования фуллерена из атомных цепочек [1]

~20 эВ. Существенное разрушение фуллерена должно сопровождаться разрывом большего числа С-С связей, что, соответственно, требует большей энергии. Важно отметить, что при соударении фуллерена с твердой поверхностью, энергия деформации связей не сосредотачивается в локальной области, включающей весьма ограниченное число связей, а распространяется по всему объему кластера. Благодаря этому фуллерены C_{60} способны аккумулировать большое количество энергии, сохраняя при этом целостность, т.е. не распадаясь на фрагменты.

Фуллерены C_{60} обладают высокой термической стабильностью [1, 4, 5]. Они без разложения сублимируются при 700К, а также сохраняют стабильность в инертной атмосфере до 1700К, однако в присутствии кислорода окисляются уже при $T = 500\text{К}$. Кроме того, фуллерены C_{60} чувствительны к воздействию ультрафиолетового излучения, поэтому их образцы обычно хранят в темноте под вакуумом или в среде азота.

В отличие от графита и алмаза фуллерены обладают способностью растворяться в различных органических растворителях (бензол, гексан, декан, ксилон, толуол и др.) [1, 4]. Температурная зависимость растворимости фуллеренов носит немонотонный характер. Например, растворимость C_{60} с повышением температуры сначала повышается, достигая максимума при $T = 280\text{К}$, а затем понижается. Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства: их прозрачность резко уменьшается при превышении некоторого критического значения интенсивности оптического излучения.

Большие перспективы практического применения фуллеренов связаны с исследованием новых свойств, которые они приобретают при взаимодействии с другими веществами, образуя различные производные.

Основными видами производных фуллеренов являются:

- заполненные (эндоэдральные) фуллерены, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в полость фуллеренов.
- фуллереновые аддукты (экзоэдральные фуллерены), образующиеся в результате присоединения к фуллеренам атомов других веществ;
- гетерофуллерены (легированные фуллерены), образующиеся в результате замещения углеродных атомов фуллеренов атомами других веществ.

5.2.2. Заполненные фуллерены

В 1985 году, в самом начале истории фуллеренов, английский ученый Г. Крото высказал предположение о том, что внутри фуллереновой сферы мож-

но помещать атомы различного сорта. Вскоре после этого появились первые публикации, посвященные наблюдениям подобных соединений в масс-спектрах продуктов лазерного термического распыления графита, структура которого содержала внедренный порошок лантана. При достаточно высокой интенсивности лазерного облучения в масс-спектре обнаруживалось присутствие соединения LaC_{60} , в котором атом лантана заключен внутри клетки фуллерена (рис. 5.9).

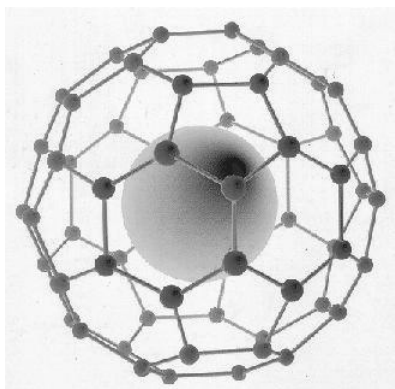


Рис. 5.9. Эндоэдральный комплекс La@C_{60} [3]

Возможность получения заполненных фуллеренов обусловлена тем, что размер внутренней полости фуллеренов (около 0,7 нм) значительно превышает характерный эффективный диаметр атомов и простейших молекул (0,1-0,4 нм). Эндоэдральные фуллерены могут содержать в своей клетке один или несколько атомов или молекул.

Для обозначения заполненных фуллеренов используется формула $M_m@C_n$, где M – инкапсулированный атом или молекула, индекс m указывает соответственно на число таких атомов или молекул, а индекс n – на число атомов углерода в фуллерене. К настоящему времени список элементов, атомы которых могут быть инкапсулированы в клетку фуллерена, включает значительную часть Периодической таблицы. Если в клетку фуллерена вводятся атомы металла, то образующиеся при этом эндоэдральные комплексы называют металлофуллеренами.

Структура заполненных фуллеренов определяется, во-первых, структурными характеристиками фуллереновой клетки, заключающей в себе один или несколько атомов какого-либо элемента, и, во-вторых, особенностями положения атомов внутри фуллерена, которые могут располагаться в центре либо в ином месте углеродной сферы, в том числе находиться у поверхности ее внутренней стенки. Предполагается также, что атомы-гости далеко не всегда имеют фиксированные положения внутри углеродных сфер и могут туннелировать из одного в другой минимум многоямной потенциальной поверхности внутренней углеродной стенки. Для исследования структуры заполненных фуллеренов используют методы электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса, а также методы спектроскопии.

Валентные электроны атомов металла, инкапсулированных в клетку фуллерена, не локализуются на атомных орбитах, а располагаются на внеш-

ней поверхности клетки фуллерена. В общем виде структура заполненных металлофуллеренов может быть выражена формулой $M_k^{m+}C_n^{m-}$, где k - число инкапсулированных атомов металла, $m = kv$, v - валентность атома металла. Оболочка фуллерена имеет не более 6 электронных вакансий, что ограничивает полное число передаваемых электронов m .

Явление передачи электронного заряда от инкапсулированного атома на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки характерно для эндоэдральных металлофуллеренов, например, $(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}$, $(La^{3+})_2@C_{72}^{6-}$, $(Sc^{2+})_2@C_{84}^{4-}$. Подобной передачи не происходит, когда в клетку фуллерена инкапсулирован атом инертного газа, а также атом с высоким значением энергии ионизации, например, в случае с фуллеренами $N@C_{60}$, $P@C_{60}$, $F@C_{60}$. В этом случае атом, инкапсулированный в клетку фуллерена, не претерпевает никаких существенных изменений.

Особенность электронной структуры заполненных металло-фуллеренов, связанная с передачей валентных электронов металла фуллереновой оболочке, находит свое отражение в свойствах этих соединений.

Передача валентных электронов от инкапсулированных атомов на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки приводит к сильному электростатическому взаимодействию образующихся положительных ионов с отрицательно заряженной оболочкой. Это взаимодействие вызывает смещение равновесного положения инкапсулированных атомов внутри оболочки относительно ее центра. Например, в фуллерене $Y@C_{82}$ расстояние от точки расположения атомов иттрия до оболочки составляет 0,24 нм, что значительно меньше среднего расстояния от оболочки до геометрического центра C_{82} (0,41 нм). Смещение равновесного положения инкапсулированного атома относительно геометрического центра фуллереновой оболочки является причиной возникновения у заполненных металлофуллеренов значительного постоянного дипольного момента, что обуславливает их спонтанную электрическую поляризацию, т.е. такие фуллерены обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Заполненные металлофуллерены в результате перехода валентных электронов инкапсулированных атомов металла на внешнюю поверхность фуллерена и заполнение ими имеющихся электронных вакансий приобретают особые химические свойства, которыми они отличаются как от полых фуллеренов, так и от изолированных атомов металла. Наличие на внешней оболочке заполненных фуллеренов слабосвязанных электронов делает их сильными восстановителями и обуславливает их активность в химических реакциях, при-

водящих к присоединению к ним разнообразных атомов, молекул или радикалов.

С асимметрией фуллеренов, вызванной смещением равновесного положения инкапсулированных атомов, связаны особенности образования аддуктов, которые могут отличаться по свойствам в зависимости от того, в какой точке фуллерена будут присоединены те или иные атомы, молекулы или радикалы.

Особый интерес представляет поведение инкапсулированных атомов металла в клетке заполненных гетерофуллеренов. Часто в гетерофуллеренах один или несколько атомов углерода, составляющих клетку фуллерена, замещается атомами азота, что приводит к существенному снижению симметрии фуллерена и изменению его свойств. При этом важно отметить, что изменение свойств заполненных гетерофуллеренов зависит от взаимного расположения инкапсулированных атомов и атомов азота.

Особенностью заполненных фуллеренов является то, что атомы, заключенные в фуллереновую оболочку, с одной стороны, практически теряют свои индивидуальные химические свойства, а, с другой стороны, оказываются блокированными фуллереновой оболочкой, что можно эффективно использовать для утилизации радиоактивных отходов — путем внедрения радиоактивных атомов в клетки фуллеренов. Действительно, поскольку фуллерены не растворяются в воде, то инкапсулированные атомы радиоактивных элементов могут длительное время содержаться в подземных хранилищах, не вступая в реакцию с окружающей средой и не оказывая на нее вредного воздействия.

Постоянный дипольный момент заполненных металлофуллеренов обуславливает особый характер их взаимодействия между собой: они склонны объединяться, образуя протяженные структуры (агрегаты), проявляют способность их к ориентационному выстраиванию, что делает их перспективными при создании на их основе сложных структурных комплексов.

Тенденция заполненных фуллеренов к агрегации проявляется также в растворах. Следует заметить, что полые фуллерены также склонны к агрегации в растворах, однако они образуют агрегаты лишь при достаточно высоких концентрациях раствора, в то время как агрегация эндоэдральных фуллеренов имеет место уже в слабо концентрированных растворах.

В практическом отношении весьма интересны эндоэдральные комплексы фуллеренов со щелочными металлами. Это объясняется тем, что, как отмечалось выше, соединения типа K_3C_{60} и Rb_3C_{60} являются сверхпроводника-

ми со сравнительно высокими температурами сверхпроводящего перехода. В последнее время синтезированы эндоэдрылы Li@C_{60} , $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ и $\text{Li}_3\text{@C}_{60}$.

Ионы лития в эндоэдральном комплексе $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ координируются к противоположным вершинам шестиугольников, лежащих друг против друга таким образом, что ось фрагмента Li_2 находится как раз посередине сферы (рис. 5.10), причем расстояние Li-Li – 0.299 нм, что хорошо совпадает с расстоянием C-C между противоположными атомами углерода из шестиугольников оснований, а расстояние Li-C (до атомов углерода, принадлежащих шестиугольникам) – 0.328 нм.

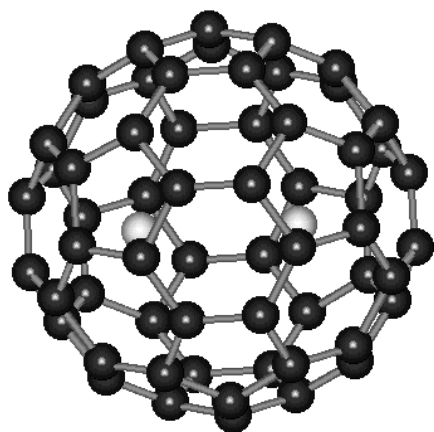


Рис. 5.10. Эндоэдральный комплекс $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ [3]

Расчеты методом молекулярной динамики показывают, что при температуре 4К эндоэдральные ионы лития в комплексе $\text{Li}_2\text{@C}_{60}$ “примораживаются” к углеродной стенке. При температуре 79К наблюдается динамический переход, при котором ионы выходят из равновесной геометрии и начинают вращаться внутри сферы, при этом вращается и сама углеродная сфера.

Таким образом, инкапсуляция атомов в фуллерены открывает широкие возможности по целенаправленному изменению их свойств. К числу наиболее перспективных применений заполненных фуллеренов относится создание на их основе противоопухолевых препаратов для селективной радиотерапии в виде высокоактивных нуклидов, помещенных в фуллереновую сферу. Однако применение заполненных фуллеренов в настоящее время сдерживается низкой производительностью и высокой стоимостью технологий их получения. В этом отношении более перспективны заполненные нанотрубки.

5.2.3. Фуллереновые аддукты

Эксперименты по синтезу соединений с участием фуллеренов свидетельствуют о чрезвычайно широком разнообразии фуллереновых аддуктов [1, 5]. В большинстве случаев эти производные сохраняют главные свойства фуллерена-оригинала. Вместе с тем они приобретают дополнительные, нередко, уникальные свойства.

Фуллерены, благодаря наличию 6-членных колец углерода, могут присоединять до шести свободных электронов, что делает их сильными окислителями, способными образовывать множество новых химических соединений. В этом отношении фуллерены подобны молекулам органических циклических соединений, в составе которых имеются циклы – атомарные группировки, состоящие из последовательно соединенных и замкнутых в кольцо атомов. Наибольшее сходство проявляют фуллерены с молекулами ароматических углеводородов, характеризующихся наличием бензольных колец – циклов, содержащих 6 атомов углерода, расположенных в одной плоскости.

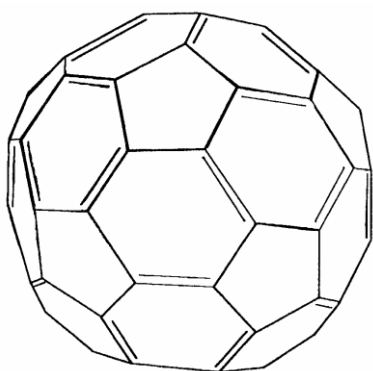


Рис. 5.11. Химические связи фуллерена C_{60}

Особенности участия фуллеренов в реакциях присоединения определяются двумя присущими им типами С-С связей. В частности, фуллерен C_{60} имеет короткие (1,39 Å) связи (двойные связи, или 6,6-кольцевые соединения), пролегающие по общим ребрам смежных шестиугольников, и длинные (1,45 Å) связи (одинарные связи, или 5,6-кольцевые соединения), пролегающие по общим ребрам смежных пятиугольника и шестиугольника (рис. 5.11) [3, 5].

Фуллерены в результате реакций присоединения могут образовывать как неорганические, так и органические аддукты. Среди них наибольшее распространение получили производные на основе фуллерена C_{60} , хотя известны производные и на основе других видов фуллеренов, например, C_{70} . Типичными представителями неорганических аддуктов на основе фуллерена C_{60} являются галогениды (фториды $C_{60}F_n$, хлориды $C_{60}Cl_n$, бромиды $C_{60}Br_n$), гидриды $C_{60}H_n$ и оксиды $C_{60}O$, которые образуются соответственно в результате реакций галогенирования (фторирования, хлорирования, бромирования), гидрирования и окисления кислородом (в приведенных формулах n принимает четные значения – в общем случае вплоть до 60) [3]. Возможно образование и более сложных аддуктов, например, оксифторидов $C_{60}F_nO$.

Важная в практическом отношении особенность фуллеренов заключается в том, что они способны обратимо формировать гидриды, в частности, соединения типа $C_{60}H_{36}$. Это делает перспективным их применение в водородной энергетике в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, на что еще в 1994 году обратила внимание компания “Мицубиси”. Эти

батареи, принцип которых основан на реакции присоединения водорода, во многих отношениях аналогичны широко распространенным металлогидридным никелиевым аккумуляторам, однако обладают в отличие от последних способностью запасать в пять раз больше энергии.

Особенно большим разнообразием отличаются органические аддукты на основе фуллеренов. Они образуются в результате присоединения:

1) нуклеофилов – анионов либо фрагментов молекул, обогащенных электронами и склонных отдавать их (реакции нуклеофильного присоединения);

2) радикалов – фрагментов молекул, чаще всего углеводородов, которые рассматриваются как побочная составная часть молекулы – остаток в противоположность основной части молекулы – функциональной группы, определяющей наиболее характерные химические свойства вещества (реакции радикального присоединения);

3) циклических соединений (реакции циклоприсоединения).

В фуллеренах наибольшей реакционной способностью обладают 6,6-кольцевые соединения [5]. В частности, синтез аддуктов на основе фуллерена C_{60} с использованием 6,6-кольцевых соединений может осуществляться по следующим схемам: открытая структура, 3-членное кольцо, 4-членное кольцо, 5-членное кольцо и 6-членное кольцо (рис. 5.12).

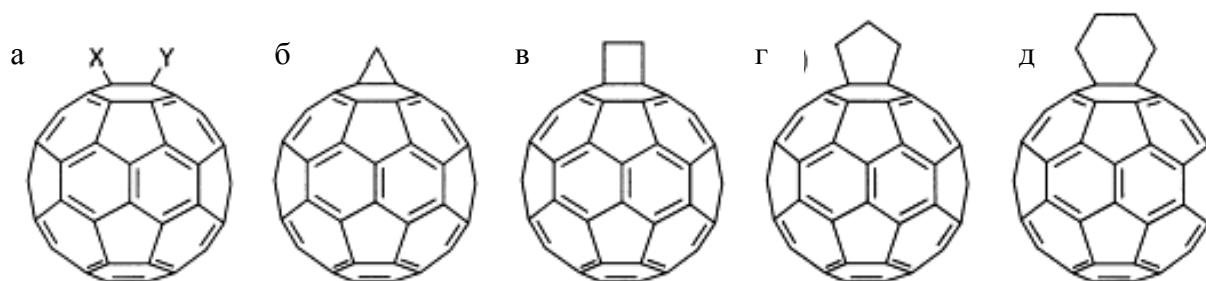


Рис. 5.12. Схемы синтеза аддуктов на основе фуллерена C_{60} с использованием 6,6-кольцевых соединений [5]

а – открытая структура, б – 3-членное кольцо, в – 4-членное кольцо, г – 5-членное кольцо, д – 6-членное кольцо

Типичным примером реализации схемы с открытой структурой является присоединение водорода, т.е. процесс гидрирования. Возможно также присоединение различных нуклеофилов, например, цианида с образованием цианофуллеренов. По схеме с 3-членным кольцом может происходить присоединение диазосоединений – органических соединений, содержащих диазогруппу (группировку из двух атомов азота). Так, присоединение диазометана ведет к образованию метанофуллеренов. Более сложными являются ре-

акции присоединения по схемам с 4-, 5- и 6-членными кольцами. Как правило, во всех этих случаях аддукты получаются в результате присоединения к фуллеренам различных циклических соединений. Например, в результате присоединения квадрициклана образуются фуллеронорборнаны, представляющие собой особые виды производных норборнана (схема с 4-членным кольцом), а в результате присоединения к C_{60} азометина образуются фуллеропирролидины, представляющие собой особые виды производных пирролидина (схема с 5-членным кольцом).

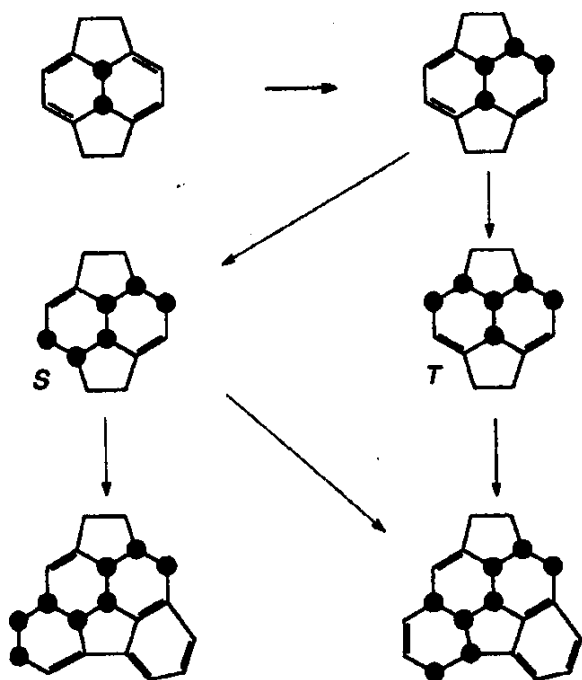


Рис. 5.13. Схема последовательного заполнения поверхности сферы фуллерена C_{60} атомами фтора [3]
S и T – конкурирующие маршруты последовательного фторирования

Синтез разнообразных фуллереновых аддуктов осуществляется по различным механизмам, которым могут быть присущи те или иные характерные особенности. Например, предполагается [3], что при образовании фторидов $C_{60}F_n$ атомы фтора присоединяются к фуллерену в следующем порядке: сначала присоединяются два первых атома фтора по одной из двойных связей, затем присоединяются следующие пары атомов фтора по двойным связям в двух смежных 6-членные кольца и т.д. При этом последовательное присоединение атомов фтора может осуществляться по конкурирующим маршрутам (рис. 5.13). Предполагается также, что атомы фтора могут мигрировать по поверхности сферы фуллерена, в результате чего

может происходить перестройка пространственного расположения атомов фтора.

Способность фуллеренов C_{60} соединяться с углеродными нуклеофилами используют для синтеза фуллеренсодержащих полимеров, которые подразделяются на следующие основные типы:

- 1) полимерные цепи, модифицированные фуллеренами;
- 2) фуллерены на поверхности полимера;
- 2) фуллереновые дендримеры;
- 4) фуллереновые сополимеры (рис. 5.14).

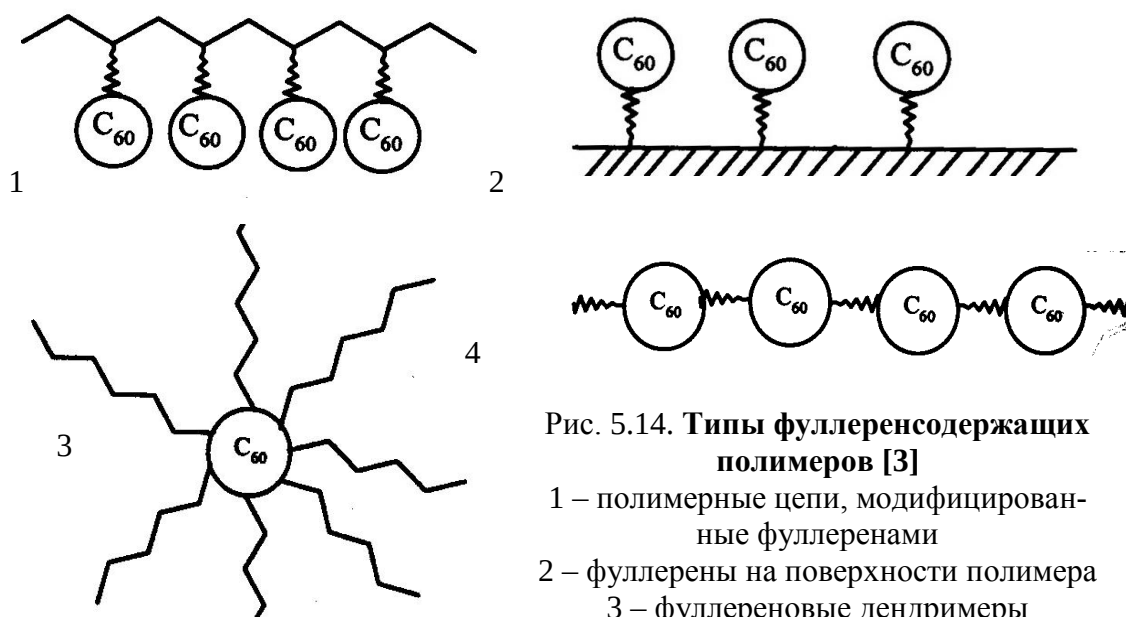


Рис. 5.14. Типы фуллеренсодержащих полимеров [3]

- 1 – полимерные цепи, модифицированные фуллеренами
- 2 – фуллерены на поверхности полимера
- 3 – фуллереновые дендримеры
- 4 – фуллереновые сополимеры

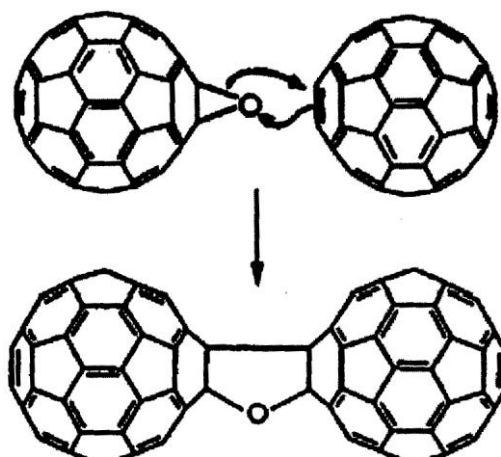


Рис. 5.15. Схема образования димерного оксида $C_{120}O$ [3]

Производные фуллеренов могут иметь различную стабильность. Например, довольно высокой стабильностью обладают фториды фуллеренов. Наоборот, низкую стабильность имеют оксиды фуллеренов, в частности оксид $C_{60}O$, который способен присоединяться к фуллерену C_{60} , образуя димерный оксид $C_{120}O$ (рис. 7.15).

5.2.4. Гетерофуллерены

Гетерофуллерены получают в результате замены одного или группы углеродных атомов фуллеренов на атомы других веществ (гетероатомы). Образующиеся таким образом легированные фуллерены могут значительно отличаться по свойствам от родительских фуллеренов. Например, фуллерены, легированные атомами щелочных металлов, способны переходить в сверхпроводящее состояние при довольно низких температурах. Впервые сверхпроводимость фуллеренов была обнаружена в 1991 году группой ученых из Bell Laboratory (США). В частности, установлено, что фуллерены C_{60} , легированные калием – K_3C_{60} является сверхпроводником с температурой перехода в

сверхпроводящее состояние около 18К. Сверхпроводимостью обладают также фуллерены C_{60} , легированные другими щелочными металлами, например, рубидием – Rb_3C_{60} . Другим интересным свойством легированных фуллеренов C_{60} , также обнаруженным в 1991 году, является ферромагнетизм. Например, фуллерены, легированные йодом и бромом, представляют собой ферромагнетики с точкой Кюри $T_C = 30K$.

5.2.5. Фуллереноподобные нанокластеры

Вскоре после открытия фуллеренов начались интенсивные исследования по получению кластеров, подобных по структуре фуллеренам, но состоящих из атомов других веществ. Эти исследования привели к открытию в 1992 году нового необычного высокостабильного заряженного кластера $Ti_8C_{12}^+$ [4].

Существуют два типа кластера Ti_8C_{12} , различающиеся своей структурой. Кластеры первого типа (рис. 5.16, а) имеют форму пентагондодекаэдра, состоящего из 12 правильных пятиугольников, в вершинах которых лежат атомы титана и углерода. Все атомы расположены на поверхности сферы (как и в фуллерене C_{60}), причем они распределены таким образом, что атомы титана Ti связаны только с атомами углерода C , а 6 углеродных димеров C_2 чередуются с 8 атомами Ti . Кластеры второго типа (рис. 5.16, б) в основе своей структуры имеют два разных по размерам тетраэдра, в 4 вершинах которых расположены атомы Ti . Меньший тетраэдр повернут по отношению к большему под углом 90° . Углеродные димеры C_2 расположены определенным образом относительно ребер тетраэдров: все 6 димеров параллельны ребрам большего тетраэдра и перпендикулярны ребрам меньшего тетраэдра. Атомы Ti большего тетраэдра связаны с 3 ближайшими атомами C , а атомы Ti меньшего тетраэдра – с 6 атомами C .

Кластеры Ti_8C_{12} с учетом их химического состава получили название меткаров (met-car), их также называют металлокарбогедренами или металлокарбонами. Вслед за кластерами Ti_8C_{12} были обнаружены подобные кластеры иного состава, которые имеют общую формулу M_8C_{12} , где M – металл (Zr , Hf , V , Cr , Mo , Fe) [4].

Кластеры Ti_8C_{12} имеют высокую стабильность, что объясняется их особой структурой. Химические связи в кластерах Ti_8C_{12} подобны тем, что существуют в фуллеренах, однако полного сходства в характере связей нет. Если фуллерены имеют как 5-, так и 6-членные кольца, то кластеры Ti_8C_{12} состоят только из 5-членных колец. По форме поверхности стабильные кластеры

Ti_8C_{12} соответствуют фуллерену C_{20} , который, однако, не получен на практике в силу его нестабильности. В кластерах Ti_8C_{12} связи атомов Ti с тремя соседними атомами C совсем не такие, как связи в фуллеренах. В частности, длины связей Ti-C и C-C в кластерах Ti_8C_{12} существенно различаются: связи Ti-C по длине (около 0,2 нм) почти в полтора раза больше связей C-C (около 0,14 нм). В то же время атомы Ti и C находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Это означает, что реальный додекаэдр Ti_8C_{12} сильно искажен. Связи между атомами в кластерах Ti_8C_{12} обладают довольно высокой энергией – 6,1-6,7 эВ/атом (для сравнения в фуллерене C_{60} , – 7,4-7,6 эВ/атом).

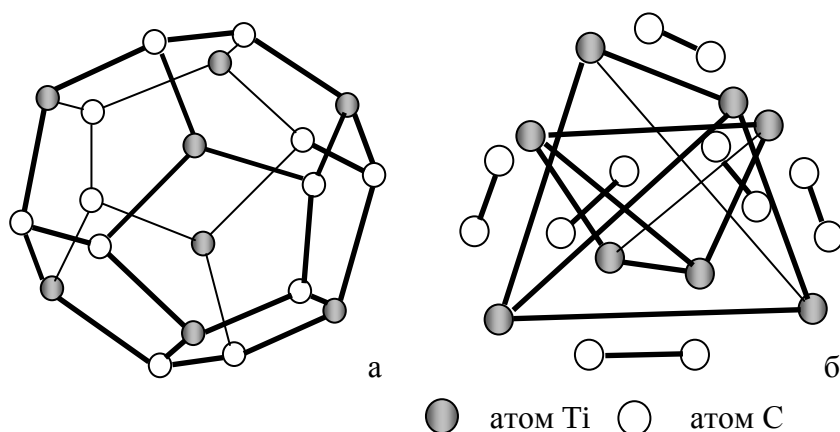


Рис. 5.16. Два типа структуры кластеров Ti_8C_{12} [4]

а – титаново-углеродный пентагондодекаэдр,

б – комбинация титановых тетраэдров и углеродных димеров

Структурой кластеров Ti_8C_{12} объясняются особенности их реакционного поведения. Они довольно устойчивы к действию окислителей (в частности, стабильны на воздухе). Несмотря на реакционную активность кластеров Ti_8C_{12} по отношению ко многим веществам, взаимодействие между ними протекает только как ассоциация лигандов (составных частей комплексных соединений), без разрыва каких-либо химических связей в самих кластерах, что подтверждает их высокую стабильность.

5.2.6. Углеродные луковичи

Термин “углеродные луковичи” был введен в 1992 году бразильским ученым Д. Угартэ, который впервые осуществил синтез структур, состоящих из набора концентрических углеродных каркасных оболочек с формой, близкой к сферической [6]. Такие структуры могут формироваться из различных типов

углеродных наночастиц под действием электронного облучения. На рис. 5.17 качестве примера показана группа углеродных лукович, полученных при интенсивном электронном облучении “фуллереновой сажи” – фуллеренсодержащего углерода, который конденсируется на стенках сосуда при дуговом испарении.

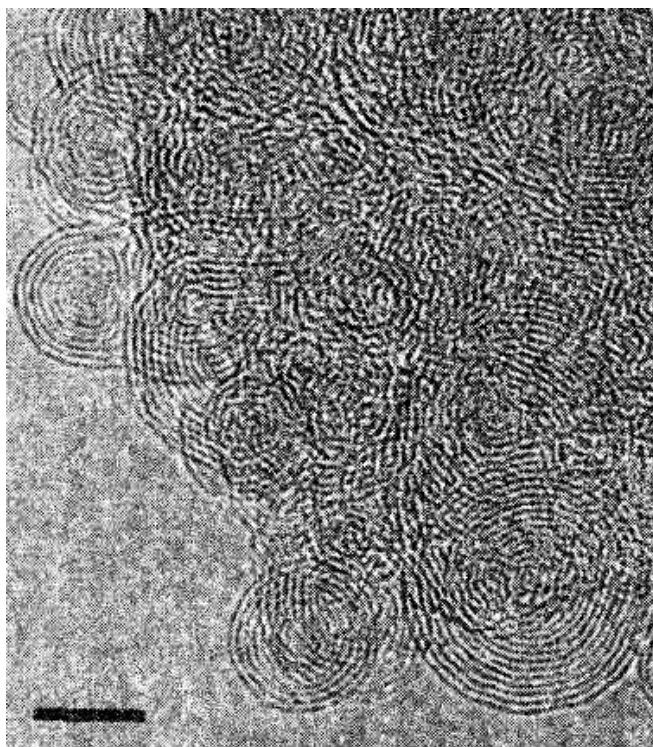


Рис. 5.17. Углеродные луковичы [6]
Масштабная шкала 5 нм

Углеродные луковичы обладают довольно совершенной структурой и имеют центральную оболочку с диаметром 0,7-1 нм, что близко к диаметру фуллерена C_{60} . Предполагается, что луковичы состоят из вложенных друг в друга фуллеренов. В частности, предлагается модель, согласно которой луковичы состоят из фуллеренов, содержащих магическое число атомов углерода $N = 60n^2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Таким образом, луковичная структура представляет собой последовательность оболочек – фуллеренов C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , C_{1500} и т.д. В луковичах, состоящих из таких фуллеренов, расстояние между соседними оболочками составляет около 0,34 нм, что соответствует межслоевому расстоянию в графите. Следует заметить, что большие фуллерены, начиная с C_{60} , имеют ярко выраженную форму многогранников. Поэтому согласно данной модели луковичы, содержащие большие фуллерены, также должны иметь форму многогранников, что в ряде случаев подтверждается экспериментально (рис. 5.18).

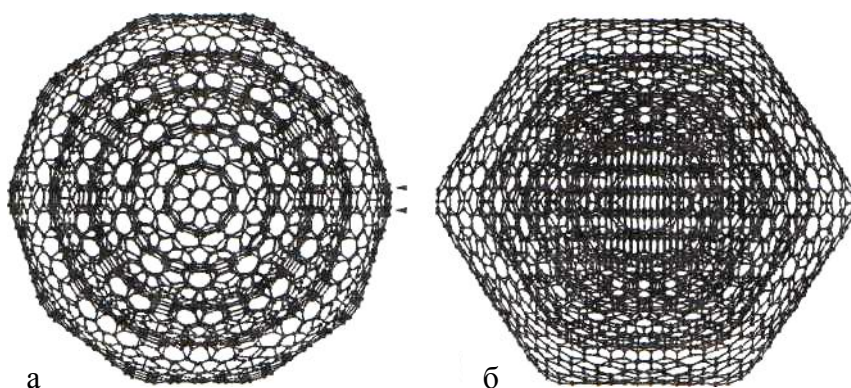


Рис. 5.18. Проекция углеродной луковичы с пятью оболочками из концентрических фуллеренов вдоль осей симметрии C_5 (а) и C_2 (б) [6]

что в ряде случаев подтверждается экспериментально (рис. 5.18).

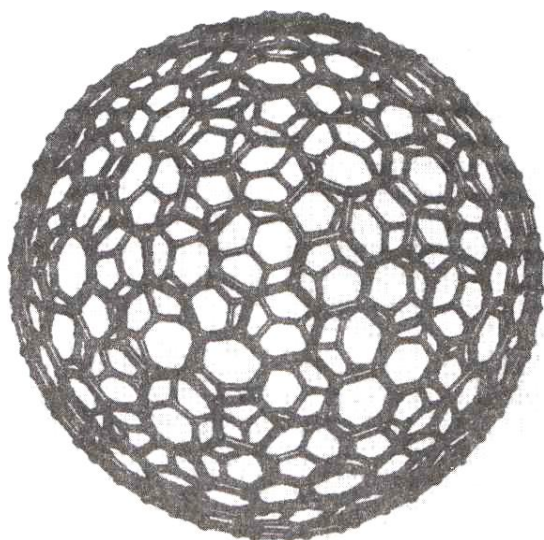


Рис. 5.19. Модель структуры углеродной луковичи, содержащая семиугольники [6]

Существует также альтернативная модель, учитывающая сферичность углеродных луковиц. В рамках этой модели в структуре луковиц имеются дефекты, а именно: наряду с пяти- и шестиугольниками содержатся семи- угольники. Так, на рис. 5.19 показана оболочка луковичи, которая состоит из 1500 атомов и содержит 132 пятиугольника и 120 семиугольников.

Имеются различные предположения относительно механизмов образования углеродных луковиц. В частности, предполагается, что наночастицы превращаются в луковицы в результате перемещения атомов углерода с их исходных позиций в ходе столкновений с электронами, что приводит к усадке атомного каркаса и, как следствие, преобразованию его исходной конфигурации в сферическую.

5.3. Нанотрубки

5.3.1. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки могут быть однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными).

Формирование однослойных нанотрубок можно представить как процесс свертывания полос плоской атомной сетки графита (графена) в бесшовные цилиндры, торцы которых обычно закрываются полусферическими колпачками. Однослойные нанотрубки состоят из шестиугольных ячеек на боковой поверхности цилиндра и пяти- и шестиугольных ячеек на торцевых полусферах. Полусферические колпачки представляют собой как бы части ("половинки") фуллеренов C_{60} . Наличие комбинации из пяти- и шестиугольников на концах нанотрубок позволяет рассматривать их как предельный

случай фуллеренов C_{60} , длина продольной оси которых значительно превышает диаметр. Обычно диаметр однослойных нанотрубок составляет от 0,8 до 5,0 нм, а длина – от 1 до 500 мкм. Торцы нанотрубок могут быть закрыты не только полусферическими, но также коническими колпачками.

Существуют три разновидности нанотрубок, различающиеся характером расположения шестиугольников боковой поверхности относительно продольной оси нанотрубок с (рис. 5.20-5.22):

- ахиральные нанотрубки типа “кресло”, у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом 90° (ориентированы перпендикулярно к оси нанотрубки);
- ахиральные нанотрубки типа “зигзаг”, у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом 0° (ориентированы параллельно оси нанотрубки);
- хиральные, или спиральные нанотрубки, у которых каждая пара противоположные сторон шестиугольников расположена к оси с под углом, отличным от 0 и 90° .

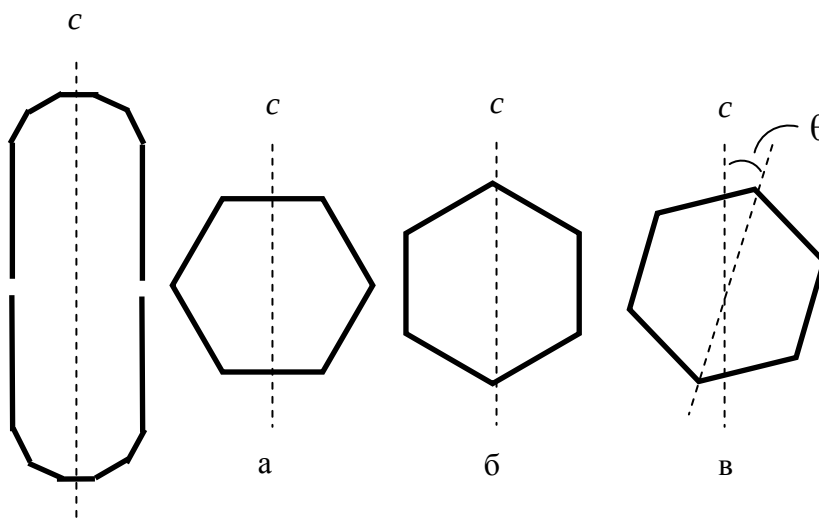


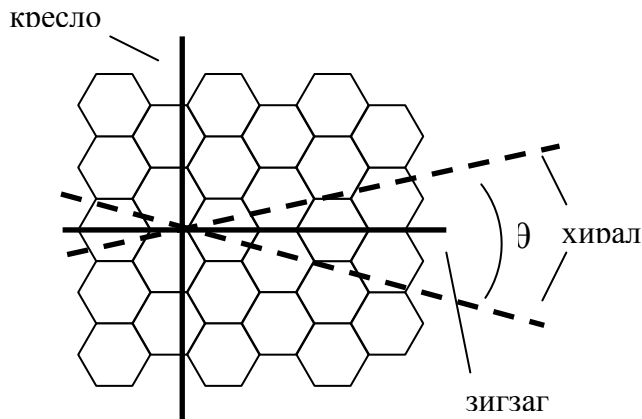
Рис. 5.20. Различные расположения шестиугольников боковой поверхности нанотрубок относительно продольной оси с

а – структура типа “кресло”, б – структура типа “зигзаг”, в – хиральная структура

Для описания структуры нанотрубок пользуются вектором C , соединяющим две эквивалентные точки на графеновом листе. Этот вектор выражается формулой

$$C = na_1 + ma_2, \quad (5.1)$$

где $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ – базисные векторы элементарной ячейки листа графена (рис. 5.23), n и m , – индексы (целые числа, $n \geq m$) [6]. При $n = m = 1$ получаются все кресельные нанотрубки, при $m = 0$ – все зигзагные нанотрубки. При других значениях n и m все нанотрубки являются хиральными. Индексы n и m связаны с диаметром d нанотрубки и хиральным углом θ следующими соотношениями [6, 7]:



$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}, \quad (5.2)$$

$$\sin \theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}, \quad (5.3)$$

где $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0,246$ нм.

Угол θ характеризует отклонение в расположении пары сторон шестиугольников от конфигурации “зигзага” и может принимать значения от 0 до 30°.

Рис. 5.21. Модель образования нанотрубок различных типов при свертывании в цилиндр листа графена [1]

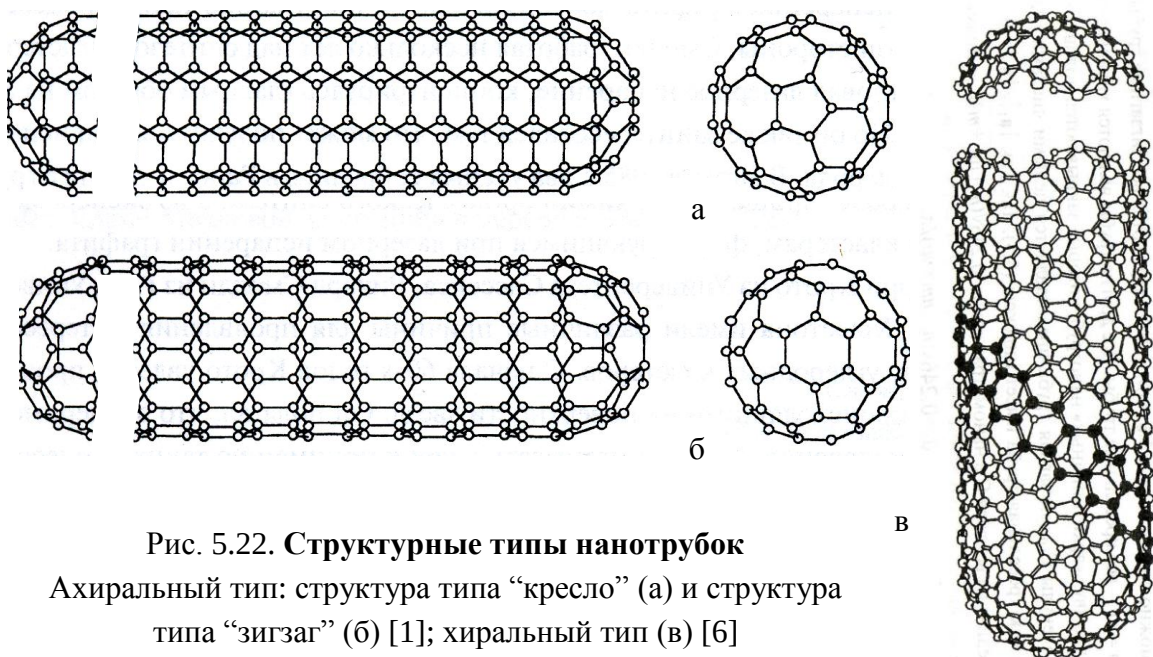


Рис. 5.22. Структурные типы нанотрубок

Ахиральный тип: структура типа “кресло” (а) и структура типа “зигзаг” (б) [1]; хиральный тип (в) [6]

Формирование структуры нанотрубок можно условно рассматривать в виде процесса, состоящего двух стадий: разрезание пополам сферы фуллере-на C_{60} и помещение графенового цилиндра между двумя образовавшимися

половинками. При этом, разрезая фуллерен вдоль оси пятого порядка, получаем нанотрубку типа “кресло”, тогда как, разрезая фуллерен параллельно одной из осей третьего порядка, получаем нанотрубку типа “зигзаг”. Подобным образом могут быть сформированы нанотрубки, закрытые половинками фуллеренов, состоящих из числа атомов, большего 60.

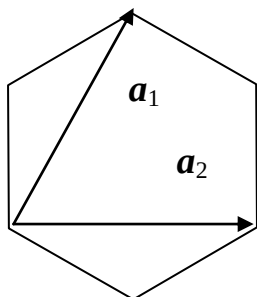


Рис. 5.23. Базисные векторы элементарной ячейки графенового листа

Многослойные нанотрубки по сравнению с однослойными имеют более сложное строение. По форме различают многослойные нанотрубки типа “русской матрешки” и типа свитка (рис. 5.24). В многослойных нанотрубках число слоев обычно не превышает нескольких десятков, а расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм), так что минимальный диаметр нанотрубок составляет около 0,7 нм (рис. 5.25).

Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев определяется диаметром первого внутреннего слоя.

Структура нанотрубок может характеризоваться различными дефектами, которые, в частности, проявляются во внедрении в цилиндрическую поверхность нанотрубок, состоящую из правильных шестиугольников, некоторого количества пяти- или семиугольников. Наличие таких дефектов вызывает нарушение цилиндрической формы нанотрубок.

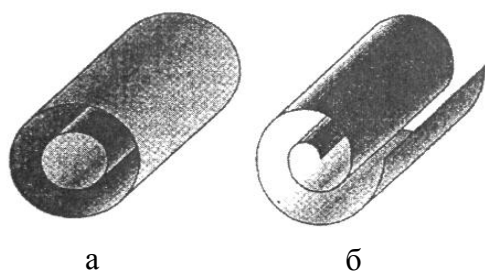


Рис. 5.24. Модели многослойных нанотрубок [2]
а – “русская матрешка”; б – свиток

Типичным примером проявления дефектного строения нанотрубок является формирование в них довольно крутых изгибов – локтевых соединений [6]. Обычно локтевое соединение образуется между нанотрубками кресельного и зигзажного типов и включает пятизвенное углеродное кольцо с внешней стороны локтя и семизвенное – с внутренней (рис. 5.27). Последова-

тельность локтевых соединений, расположенных в одной плоскости, может привести к формированию тора, если длина локтевых связей одинакова. Если локтевые связи имеют различную длину, то формируется плоская спираль. В том случае, когда локтевые соединения расположены в разных плоскостях,

нанотрубка может приобретать самые различные пространственные конфигурации.

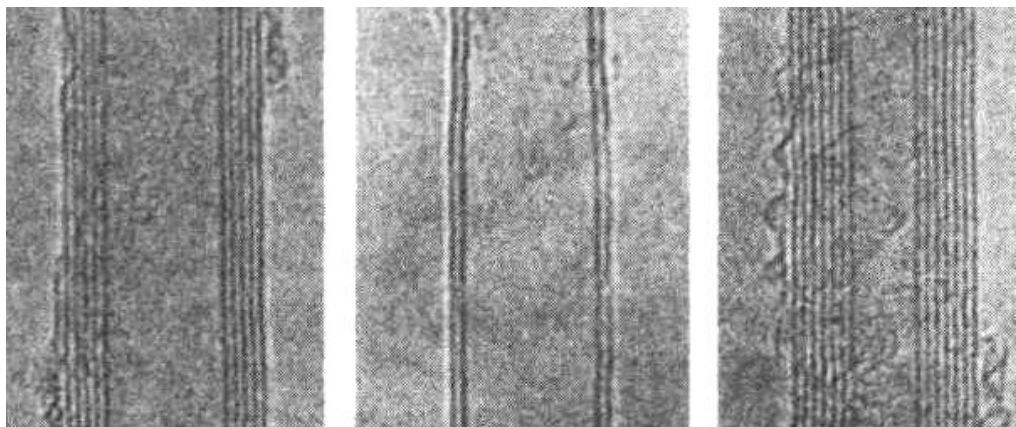


Рис. 5.25. Фрагменты многослойных нанотрубок [6]

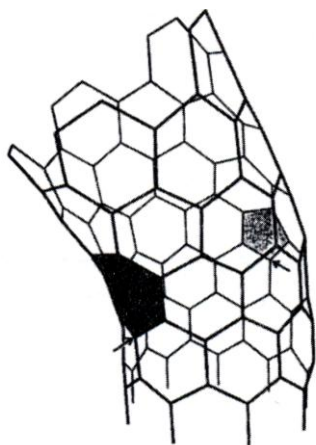


Рис. 5.26. Локтевое соединение между кресельной и зигзажной нанотрубками [6]

Дефектность структуры в области локтевых соединений особенно отчетливо выражена в многослойных нанотрубках, в слоистой структуре которых с внутренней стороны локтевого соединения существуют разрывы, а внутренние нанотрубки в области локтевого соединения закрыты шапками, т.е. не имеют контакта друг с другом (рис. 5.27).

Обычно образующиеся при синтезе нанотрубки объединяются в агрегаты в виде различных сплетений, спиралей или “морских ежей”, в которых нанотрубки расположены хаотично относительно друг друга (рис. 5.28). Возможно также образование текстур, состоящих из параллельных или почти параллельных нанотрубок, расположенных на некотором расстоянии друг от друга на подложке. Кроме того, для нанотрубок характерно образование довольно прочных агрегатов-сростков, в которых оси отдельных нанотрубок параллельны друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет около 0,32 нм.

Агрегаты в виде сложных сплетений нанотрубок могут содержать значительное количество наноразмерных полостей, доступных для проникновения извне жидкостей или газов. В результате удельная поверхность агрегатов оказывается близкой к соответствующей величине для индивидуальной нанотрубки. Это значение в случае однослойной нанотрубки составляет около

$600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [6]. Столь высокое значение удельной поверхности агрегатов открывает возможность их использования в качестве нанопористых фильтрующих материалов.

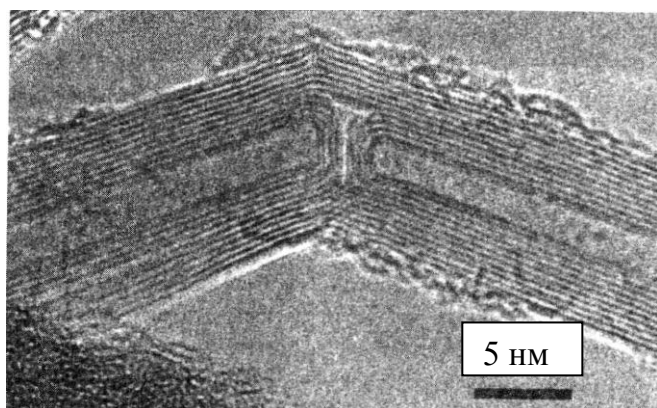


Рис. 5.27. Локтевое соединение двух многослойных нанотрубок [6]

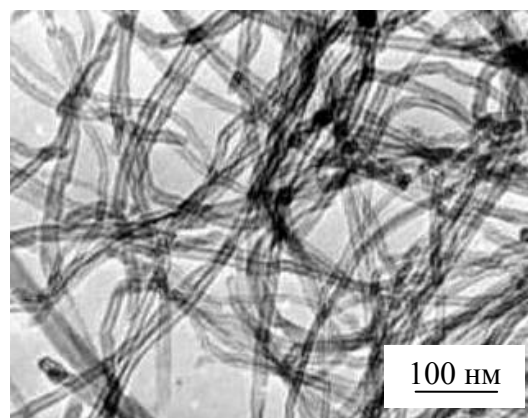


Рис. 5.28. Агрегат в виде сплетения нанотрубок

На сегодняшний день нет единого мнения по поводу механизмов образования нанотрубок. Предлагаются различные модели формирования структуры нанотрубок, в которых, в частности, ведущая роль отводится зародышам, подложкам и катализаторам [2]. Так, например, согласно каталитическому механизму нанотрубки формируются на частицах катализатора (металла). При этом сначала на этих частицах образуется углеродная шапка, которая затем в процессе своего роста отрывается от частиц, что приводит к формированию цилиндрической конфигурации.

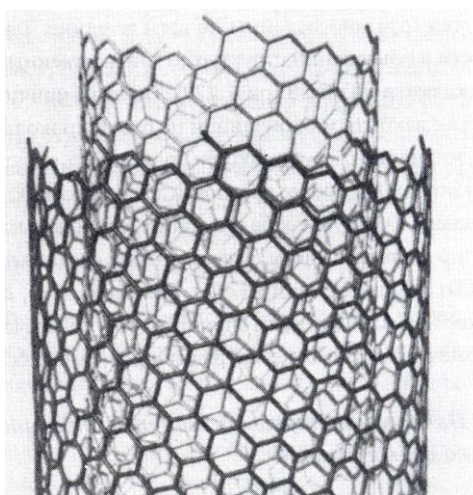


Рис. 5.29. Формирование спиральной нанотрубки на ступеньках, расположенных на ее растущих концах [6]

Предполагается также, что формирование спиральной структуры нанотрубок является более предпочтительным, так как нанотрубки с такой структурой имеют на своем конце повторяющийся шаг. При этом рост нанотрубок подобен росту кристаллов на винтовых дислокациях (рис. 5.29).

Углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью, которая проявляется в их способности сопротивляться деформированию и разрушению под действием внешних нагрузок. Особенно высока их прочность на растяжение, значение которой характеризуется модулем Юнга

E. Чем больше модуль Юнга, тем менее податлив материал действию приложенной к нему нагрузки. Так, для стали $E = 0,21$ ТПа, что приблизительно в 30000 раз больше для резины ($1 \text{ ТПа} = 10^{12} \text{ Па}$). В свою очередь, для углеродных нанотрубок $E = 1,28\text{--}1,8$ ТПа, т.е. почти в 10 раз больше, чем для стали [8]. Предел прочности на растяжение, т.е. напряжение, соответствующее максимальному значению нагрузки в момент разрыва образца, для однослойных углеродных нанотрубок составляет 45 ГПа ($1 \text{ ГПа} = 10^9 \text{ Па}$), в то время как стальные образцы разрушаются при 2 ГПа [6]. Таким образом, однослойные нанотрубки приблизительно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки также имеют прочностные характеристики более высокие, чем у стали, однако по прочности они уступают однослойным нанотрубкам. Например, предел прочности на разрыв многослойных нанотрубок диаметром 200 нм составляет 7 ГПа [6].

Казалось бы, что углеродные нанотрубки, обладая столь большой прочностью, должны быть очень жесткими и трудно сгибаемыми, однако в действительности это не совсем так из-за того, что они являются весьма тонкими. Углеродные нанотрубки проявляют высокую упругость при изгибе: под действием нагрузки они способны гнуться как соломинки, не ломаясь, и распрямляться без повреждений после снятия нагрузки. Об этом свидетельствуют их испытания на изгиб, в ходе которых к ним прикладывается нагрузка в направлении, нормальном к продольной оси, а также испытания на сжатие, которые можно рассматривать как обратные испытаниям на растяжение.

Существует две основных причины того, что нанотрубки не ломаются при изгибе. Первая причина связана с высоким совершенством структуры нанотрубок, отсутствием или малым содержанием структурных дефектов, которые могли бы вызвать разрушение нанотрубок. Вторая причина связана с тем, что шестизвенные углеродные кольца стенок нанотрубок при изгибе могут деформироваться, изменяя свою конфигурацию в местах изгиба. При этом нанотрубки в месте изгиба расплющиваются, т.е. ведут себя подобно макроскопическим резиновым трубкам. Такого рода изгибы наблюдаются как для однослойных, так и для многослойных нанотрубок (рис. 5.30). Особым проявлением деформирования нанотрубок при изгибе является образование регулярных пространственных вспучиваний стенки в месте изгиба (рис. 5.31).

Нанотрубки можно многократно изгибать без разрушения, что свидетельствует об их высокой эластичности. Особенно большой гибкостью

обладают однослойные нанотрубки: их можно завязывать в узел и снова выпрямлять, не причиняя им вреда. Более жесткими являются многослойные нанотрубки. Например, испытания многослойных нанотрубок на изгиб [7], при которых один из концов нанотрубки жестко фиксируется, а к другому прикладывается изгибная нагрузка, показывают, что восстановление первоначальной формы нанотрубок возможно при углах изгиба менее 10° . При более высоких значениях угла изгиба деформации становятся необратимыми, а отклонение оси нанотрубок на 26° приводит к их разрушению

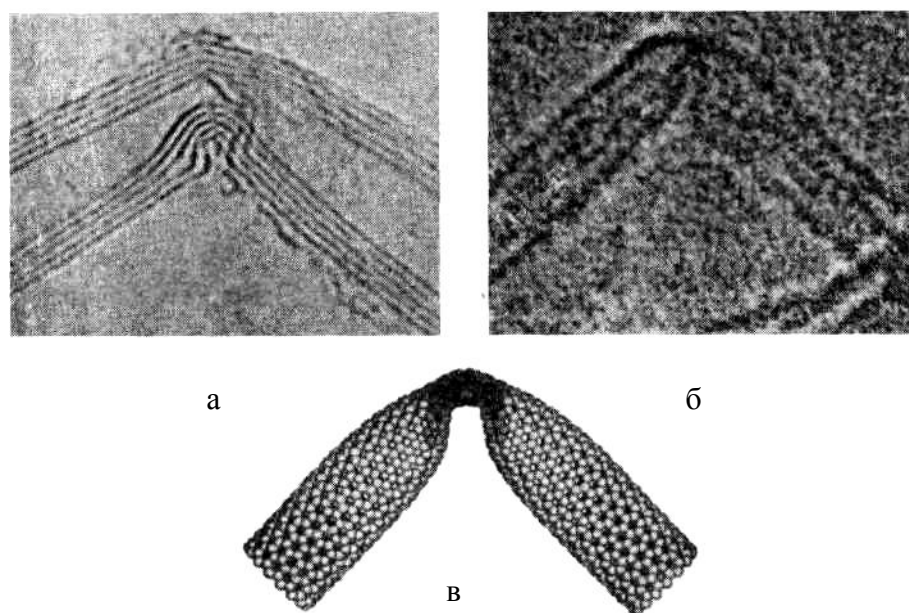


Рис. 5.30. Изображения изогнутых многослойной (а) и однослойной (б) нанотрубок и модель изогнутой структуры (в) [6]

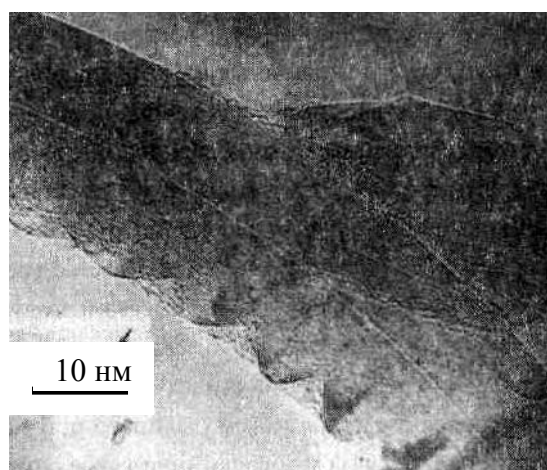


Рис. 5.31. Нанотрубка, деформированная в результате периодического сгибания [1]

Благодаря своим уникальным механическим свойствам углеродные нанотрубки эффективно использовать в наномеханике.

Одно из наиболее перспективных применений нанотрубок в наномеханике связано с созданием устройств для передачи движения [8, 6]. На рис. 5.32 показан простой “подшипник” на нанотрубках, состоящий из внутреннего цилиндра (стержня) и более короткого внешнего цилиндра (муфты), разде-

ленных зазором, немного большим, чем межплоскостной промежуток в графите. Рис. 5.33 демонстрирует идею создания более сложного устройства – зубчатой передачи. Зубьями шестеренки являются молекулы бензола, присоединенные с внешней стороны нанотрубки. Согласно результатам модели-

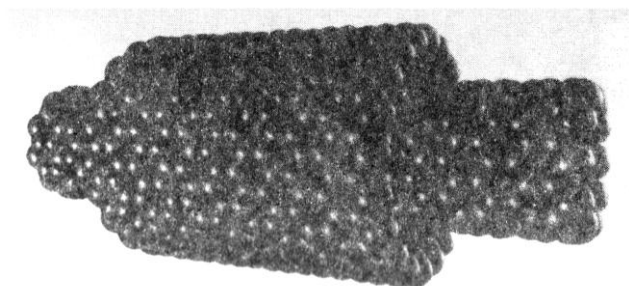


Рис. 5.32. “Наноподшипник” на двух нанотрубках [6]

рования, такие звездочки могут вращаться, зацепляясь одна за другую, с высокими угловыми скоростями без разрушения. Ведущее зубчатое колесо может быть заряжено таким образом, чтобы дипольный момент был ориентирован поперек оси трубки; в этом случае приложение переменного электри-

ческого поля будет приводить эту шестерню во вращение [10]. Аналогичным образом может быть сконструирована червяная передача (рис. 5.34).

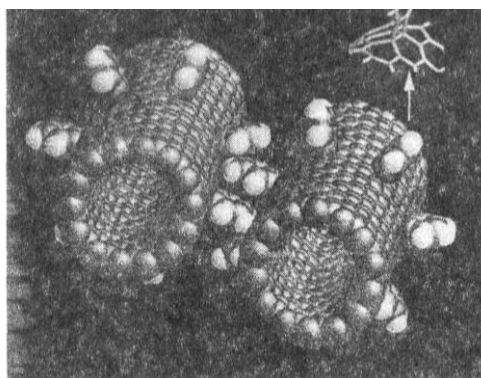


Рис. 5.33. Зубчатая передача на нанотрубках [8, 6]

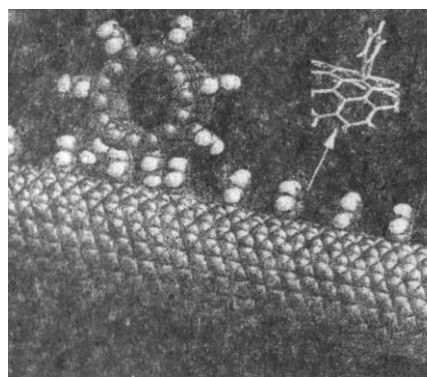


Рис. 5.34. Червяная передача на нанотрубках [8]

Многослойные углеродные нанотрубки, благодаря возможности относительного винтового движения слоев, выступающих в качестве пары наноболт – наногайка, могут быть использованы для создания наномоторов, в которых осуществляется преобразование поступательной силы во вращение слоев [11]. Схема такого мотора на основе четырехслойной нанотрубки показана на рис. 5.35. Внутренний слой 1 нанотрубки, закрепленный неподвижно, является статором, в то время как слои 2 и 3 – роторами. Слои 3 и 4 образуют пару наноболт – наногайка и служат для преобразования силы, приложенной к слою 4 и направленной вдоль оси нанотрубки, во вращение ротора.

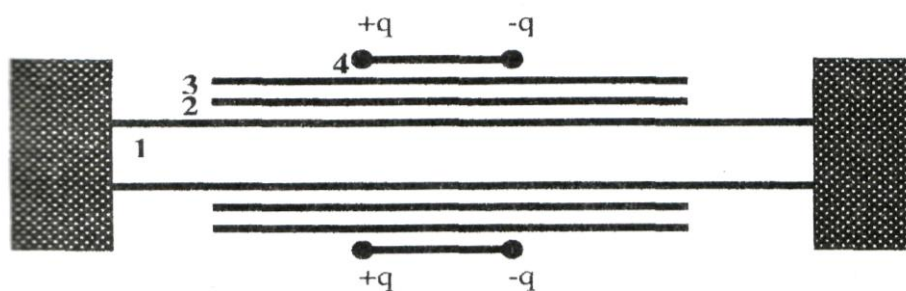


Рис. 5.35. Наномотор на основе четырехслойной нанотрубки [11]

Заряды на краях слоев 4 могут быть получены в результате химической адсорбции и служат для управления наномотором с помощью электрического поля.

Однослойные углеродные нанотрубки при сообщении им электрического заряда способны деформироваться. Это свойство нанотрубок лежит в основе создания актуаторов – устройств, преобразующих электрическую энергию в механическую, или наоборот [10].

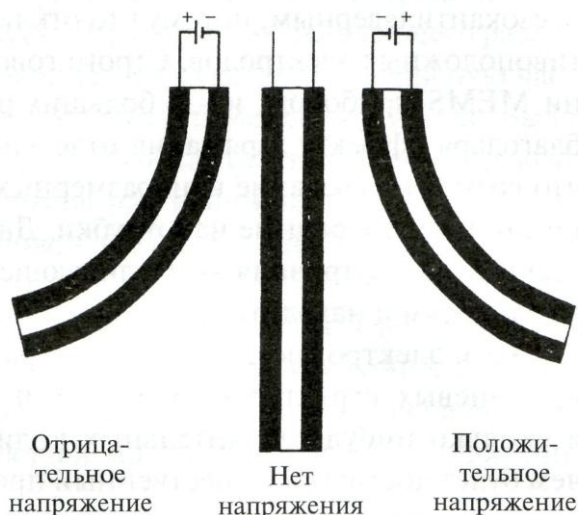


Рис. 5.36. Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двусторонним скотчем [8]

Состояния актуатора: при положительном напряжении (справа), нейтральное (в центре) и при отрицательном напряжении (слева).

Такое устройство, модель которого показана на рис. 5.36, состоит из полос размером 3×20 мм и толщиной 25-50 мкм. Каждая полоса представляет собой лист из однослойных углеродных нанотрубок, продольные оси которых лежат в плоскости листа, но случайным образом ориентированы друг относительно друга. Две полосы соединяются друг с другом с помощью двустороннего скотча. Изолирующий пластиковый зажим скрепляет полосы сверху и фиксирует электрические контакты. Электрическое напряжение в несколько вольт, приложенное к полосам вызывает их отклонение на конце до сантиметра. Направление отклонения меняется

на противоположное при смене полярности напряжения. Подключение переменного напряжения вызывает колебания полос. По такому принципу можно создавать наноактуаторы, состоящие из трех однослойных углеродных нанотрубок, из которых две внешние должны быть металлическими, а внутрен-

няя – изолирующей. Нанотрубки должны устанавливаться параллельно осям и находиться в плотном контакте.

К числу сфер эффективного применения нанотрубок относятся техника зондовых исследований, в частности, атомные силовые микроскопы [10]. В них используется острая игла, установленная на кончике кантилевера, которым сканируют поверхность материала на небольшой высоте, измеряя прогиб кантилевера. Обычно кантилеверы, изготавливаемые фотолитографическими методами из кремния, диоксида кремния и нитрида кремния, имеют длину около 100 мкм и толщину около 1 мкм, а их жесткость составляет от 0,1 до 1,0 Н/м. Высокой чувствительности и разрешения микроскопа можно добиться, работая в режиме квазиконтакта иглы с поверхностью. При этом регистрируется изменение амплитуды смещений кончика кантилевера, осциллирующего вблизи частоты резонанса, при легком касании поверхности зондом. Главная сложность осуществляемых таким образом микроскопических исследований состоит в том, что если поверхность слишком твердая, то касание может сломать иглу. Данная проблема может быть решена за счет использования однослойных углеродных нанотрубок в качестве материала иглы. Нанотрубка прикрепляется к игле обычного кремниевого кантилевера

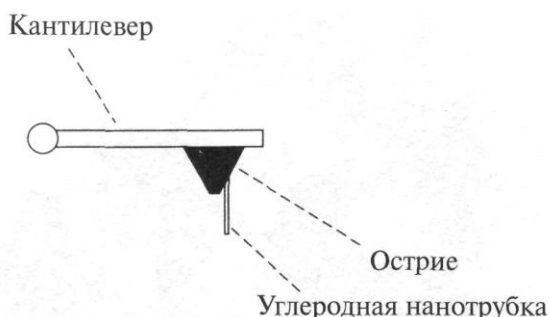


Рис. 5.37. Схема размещения однослойной нанотрубки на кантилевере атомного силового микроскопа [8]

(например, с помощью мягкого акрилового клея), как показано на рис. 5.37. Если при ударе нанотрубки о поверхность возникает сила, превышающая критическую силу продольного изгиба, то нанотрубка не ломается, а изгибается, возвращаясь затем в исходное состояние. Нанотрубка, используемая в качестве зонда для атомного силового микроскопа, также играет роль демпфера, который смягчает

удар при каждом касании поверхности. Благодаря малому поперечному сечению и большому отношению длины к диаметру зонд на основе нанотрубки может проникать в глубокие канавки на поверхности, которые недоступны для обычных зондов. Электропроводные нанотрубки могут также использоваться в качестве зондов в сканирующих туннельных микроскопах.

Углеродные нанотрубки также перспективно использовать в качестве армирующего компонента в композитах

Углеродные нанотрубки характеризуются особым колебательным спектром, обусловленным их структурой. Обычно атомы в молекулах участвуют в непрерывном тепловом движении, благодаря чему каждая молекула обладает специфическим набором колебательных движений, называемых колебательными модами, которые зависят от симметрии молекулы. Например, молекула двуокиси углерода CO_2 со структурой $\text{O}=\text{C}=\text{C}$ имеет четыре колебательные моды. Две моды связаны с изгибом молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Еще две моды связаны с изменением длины $\text{C}=\text{O}$ связей: одна мода проявляется в симметричном изменении длины $\text{C}=\text{O}$ связей, т.е. в их синфазном удлинении или сокращении, другая мода – в асимметричном изменении длины $\text{C}=\text{O}$ связей, когда одна связь растягивается, в то время как другая – сжимается. Аналогично, углеродные нанотрубки обладают специфическим набором колебательных мод, которые являются ИК-активными и Раман-активными. Частоты этих мод различны для нанотрубок разных структурных типов – ахиральных (кресельных или зигзагных) и хиральных, кроме того, они могут зависеть от диаметра нанотрубок.

На рис. 5.38 показаны две таких моды с частотами, зависящими от диаметра нанотрубок. Одна мода, обозначаемая A_{1g} , состоит в осцилляции диаметра трубки, т.е. в его увеличении или уменьшении. Другая мода, обозначаемая E_{1g} , состоит в осцилляции поперечных размеров нанотрубки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. в ее сплющивании, когда в одном направлении она сжимается, а в другом – расширяется, что фактически означает осцилляции между окружностью и эллипсом.

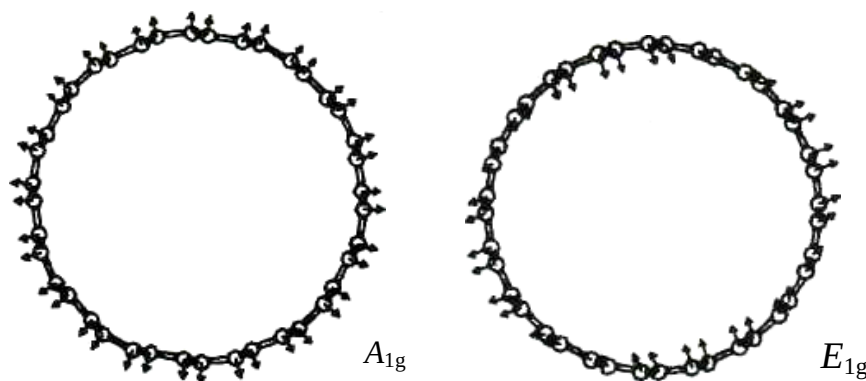


Рис. 5.38. Изображение двух колебательных мод углеродной нанотрубки [8]

Углеродные нанотрубки обладают высокой теплопроводностью, которая у них выше, чем у алмаза. Благодаря этому их можно использовать в качестве

ве материала для радиаторов охлаждения корпусов мощных электронных приборов.

Углеродные нанотрубки обладают уникальными электронными свойствами, характер которых существенно определяется их структурными особенностями. Особый интерес представляет электропроводность однослойных нанотрубок, зависящая от порядка расположения шестиугольников боковой поверхности относительно продольной оси нанотрубок, т.е. от направления, в котором свернут лист графена, формирующий нанотрубку.

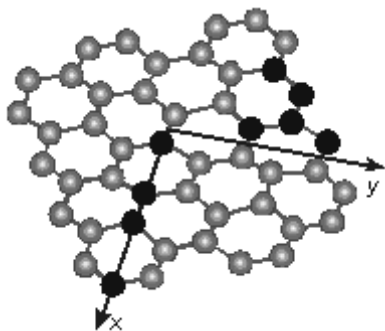


Рис. 5.39. Решетка графена

Проводимость графена в направлении, параллельном между атомами углерода – С–С-связям (направление x на рис. 5.39), существенно отличается от проводимости в направлении, перпендикулярном С–С-связям (направление y на рис. 5.40). Соответственно, зигзагные нанотрубки, свернутые вокруг оси, параллельной С–С-связям, имеют полупроводниковые свойства, а кресельные нанотрубки, свернутые вдоль оси, перпендикулярной этим связям – металлические свойства (рис. 5.40).

Хиральные нанотрубки также могут быть либо полупроводниковыми, либо металлическими в зависимости от хирального угла θ и диаметра d , с которыми связаны индексы n и m . Металлическая проводимость в хиральных нанотрубках возникает, когда $n - m = 3q$, где q – простое целое число [6].

Ширина запрещенной зоны в полупроводниковых нанотрубках составляет 0,4-0,7 эВ. Поскольку стенка нанотрубок имеет моноатомную толщину, то в их радиальном направлении существует квантовое ограничение. Таким образом, однослойные нанотрубки ведут себя как одномерные структуры. При этом движение электронов вдоль нанотрубки на значительном расстоянии происходит без рассеяния.

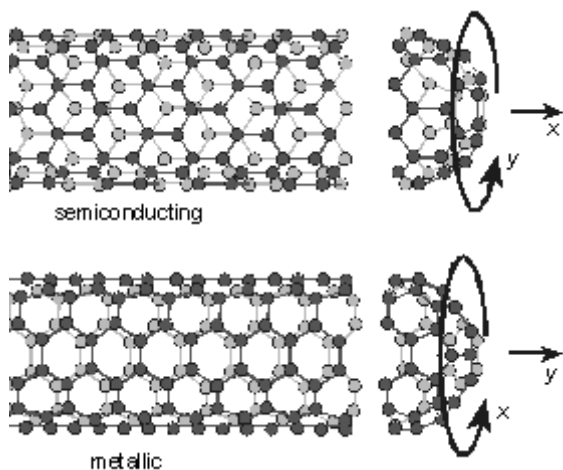


Рис. 5.40. Углеродные нанотрубки: полупроводниковые (зигзагные) и металлические (кресельные)

нанотрубках возникает, когда $n - m = 3q$, где q – простое целое число [6].

Ширина запрещенной зоны в полупроводниковых нанотрубках составляет 0,4-0,7 эВ. Поскольку стенка нанотрубок имеет моноатомную толщину, то в их радиальном направлении существует квантовое ограничение. Таким образом, однослойные нанотрубки ведут себя как одномерные структуры. При этом движение электронов вдоль нанотрубки на значительном расстоянии происходит без рассеяния.

Многослойные нанотрубки, в отличие от однослойных нанотрубок, уже не являются хорошими одномерными проводниками. Из-за взаимодействия между отдельными вложенными друг в друга однослойными нанотрубками электрический ток протекает преимущественно в стенке внешней трубки. Длина свободного пробега электронов при упругом рассеянии около 60 нм.

Электропроводность углеродных нанотрубок существенно зависит от состава. Например, легирование их бором приводит к заметному снижению удельного электросопротивления.

Электросопротивление нанотрубок может быть измерено четырехзондовым методом, для чего на поверхность подложки, содержащую нанотрубку, наносится четыре вольфрамовых проводника толщиной 80 нм так, как схематически показано на рис. 5.41.

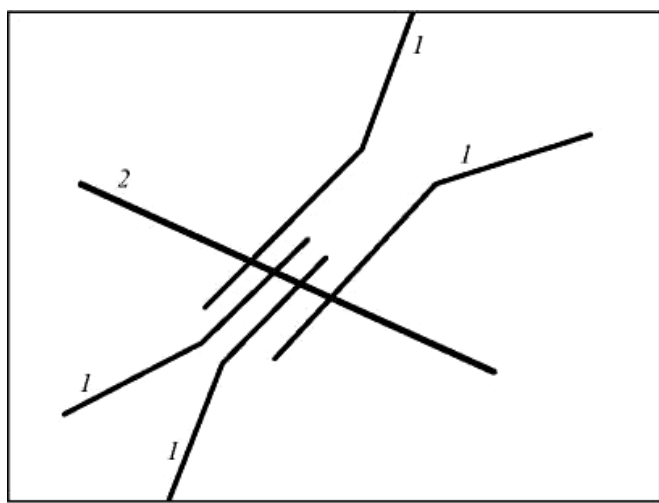


Рис. 5.41. Схема измерения электросопротивления индивидуальных нанотрубок четырехзондовым методом [9]
1 — проводники; 2 — нанотрубка

Каждый из проводников имеет контакт с одной из золотых пластин. Расстояние между контактами на нанотрубке составляет от 0,3 до 1,0 мкм. Результаты измерений показывают, что сопротивление нанотрубок изменяется в значительных пределах. Минимальное значение удельного электросопротивления нанотрубок ($5,1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см) на порядок ниже значения $3,8 \cdot 10^{-5}$ Ом·см, измеренного для кристаллического графита в поперечном направлении (вдоль плоскости графитовых слоев) [9].

Благодаря низкому электросопротивлению углеродные нанотрубки эффективно применять в качестве соединительных нанопроводов в электронных устройствах [8]. Дело в том, что развитие электронной техники по пути миниатюризации предполагает переход ко все более меньшим по размерам элементам и, соответственно, ко все более тонким проводникам, соединяющим их в цепь. Однако в случае металлических проводников на этом пути возникают определенные трудности, связанные с тем, по мере уменьшения поперечного сечения таких проводника существенно увеличивается их сопротивление и, следовательно, тепло, выделяющееся при протекании по ним электрического тока. При этом нагрев может достигать таких значений, при

которых возникает опасность плавления или испарения проводников. Проблема может быть решена путем применения углеродных нанотрубок в роли нанопроводников, так как нанотрубки, имея низкое сопротивление, позволяют пропускать по ним больше тока без существенного нагрева. В частности, они могут проводить ток лучше меди. Плотность тока, пропускаемого по нанотрубкам, может достигать 10^{13} А/см². Кроме того, очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро уносить с чипа избыточное тепло.

Соединение двух нанотрубок, имеющих различную структуру и, соответственно, различные электронные характеристики, представляет собой *p-n*-переход размером в несколько нанометров и может быть использовано в качестве основы приборов электронной техники.

Легирование материала полупроводниковых нанотрубок, как и в обычных полупроводниках, определяет тип основных носителей заряда в них. Заменяя атомы углерода, бор выступает как акцепторная примесь, а азот – как донорная примесь. Присоединение щелочных или галогенных атомов к внешней поверхности трубки также может быть использовано для этих целей, хотя этот процесс трудно поддается контролю.

Контакты, соединяющие углеродные нанотрубки с остальными элементами интегральной схемы, могут быть созданы многими способами. Например, можно сформировать электроды на подложке и положить на них нанотрубку. Можно также помещать нанотрубку в необходимое место на подложке с помощью сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа с последующим формированием контактов поверх нее с использованием стандартных литографических методов. Наиболее перспективным является контролируемое выращивание нанотрубок между электродами, изготовленными из металла-катализатора. В этом случае трубка прикрепляется к контакту за счет сильного электростатического или химического взаимодействия. Среди металлов, подходящих для этих целей, – титан, золото, алюминий. Титан обеспечивает наименьшее контактное сопротивление, поскольку между ним и углеродом существует сильное химическое взаимодействие, приводящее к образованию карбида титана в переходной области на их границе. Золото и алюминий не имеют стабильных карбидов и поэтому сопротивление их контактов к нанотрубкам выше.

Комбинируя нанотрубки и снабжая их управляющими полевыми электродами, можно создавать разнообразные электронные наноприборы, в частности, углеродные нанодиоды и нанотранзисторы.

Создание углеродных нанодиодов связано с использованием одной из характерных особенностей углеродных нанотрубок, которая заключается в возможности формирования в них локтевых соединений, которые образуются между нанотрубками кресельного и зигзажного типов и включает пятизвенное углеродное кольцо с внешней стороны локтя и семизвенное – с внутренней. Каждая часть такого соединения имеет различную ориентацию шестичленных углеродных колец по отношению к оси нанотрубки и, следовательно, отличается от другой, сопряженной с ней части, положением уровня Ферми, шириной запрещенных зон и проводящими свойствами.

На рис. 5.42 показаны структура локтевого соединения нанотрубок и соответствующее этой структуре изменение потенциального барьера для электронов проводимости. Слева относительно изгиба нанотрубка является металлической, в то время как справа – полупроводниковой. Таким образом, локтевое соединение нанотрубок представляет собой гетеропереход металл – полупроводник. Так как в разных частях локтевого соединения электроны на

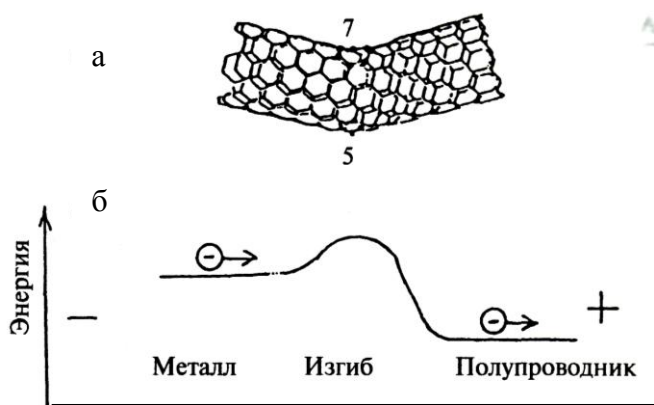


Рис. 5.42. Структура локтевого соединения нанотрубок (а) и изменение потенциального барьера для электронов проводимости (б) [7]

уровне Ферми обладают различной энергией, то электрический ток в таком соединении будет течь только в том случае, если электроны переходят из области соединения с большей энергией Ферми в область с меньшей энергией. В результате обеспечивается однонаправленное протекание тока.

Односторонняя проводимость локтевого соединения нанотрубок используется для создания выпрямляющих нанодиодов (рис. 5.43). Нанотрубки находятся в контакте с нанопроводниками из золота, нанесенными на кварцевую подложку. В зависимости от полярности напряжения электрический ток через устройство либо отсутствует, либо протекает, линейно нарастая при увеличении напряжения выше запорного.

На основе углеродных нанотрубок возможно создание полевых нанотранзисторов. Такие нанотранзисторы можно изготовить с использованием как полупроводниковых, так и металлических нанотрубок. В первом случае нанотранзисторы работают при комнатной температуре, во втором – при сверхнизкой.

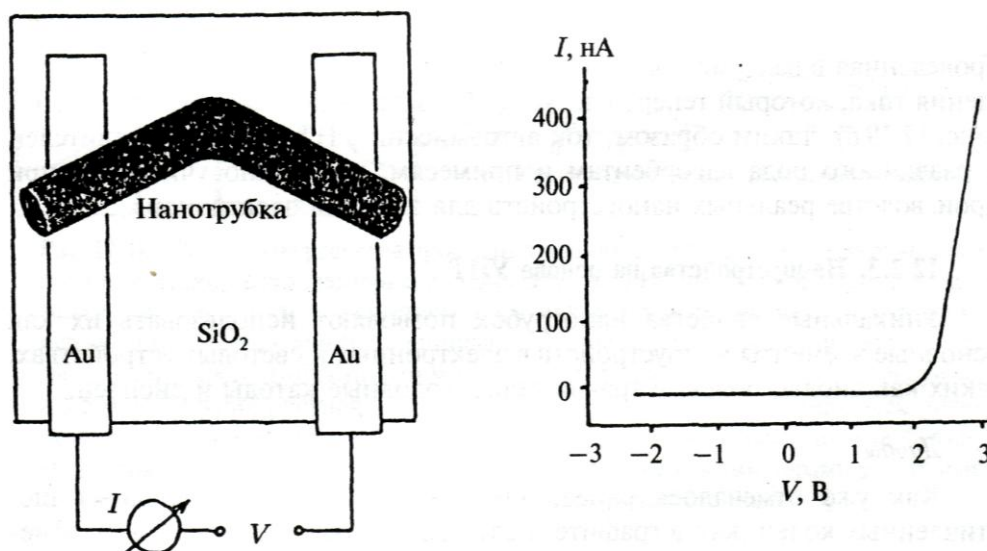


Рис.

5.43. Выпрямляющий нанодиод на основе локтевого соединения нанотрубок [7]
а – схема устройства, б – вольт-амперная характеристика устройства

Схема нанотранзистора на полупроводниковой нанотрубке показана на рис. 5.44, а. Нанотрубка помещается на два тонких платиновых наноэлектрода, на которые подается основное напряжение, необходимое для прохождения электрического тока. В качестве третьего управляющего электрода (затвора) используется слой кремния. В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью. Как следствие, в отсутствие внешнего поля концентрация носителей в зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод электрического поля в области нанотрубки возникает электрическое поле. При этом энергетическое распределение в зонах изменяется, так что края зон смещаются относительно поверхности Ферми. Это приводит к росту концентрации дырок в валентной зоне и, соответственно, электропроводности. При потенциале затвора $U \approx -6$ В концентрация дырок достигает максимума, а электрическое сопротивление – минимума, в результате чего нанотрубка становится металлической (рис. 5.44, б) [7].

В нанотранзисторе на металлической нанотрубке используются эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку. Так как длина нанотруб-

ки конечна, то ее электронный спектр теряет непрерывность и становится дискретным. При этом дискретность энергетических уровней может составлять 1 мэВ для нанотрубки длиной 1 мкм (рис. 5.45) [7]. Такой характер расщепления уровней не сказывается на электросопротивления нанотрубки при комнатной температуре, когда все уровни нанотрубки заселены, но заметно влияет на ее электронные свойства при температурах ниже 1 К. Проводимость такой металлической трубки определяется туннельным переходом электронов с верхнего заполненного уровня катода на проводящий дискретный уровень нанотрубки, а затем с нанотрубки на нижний незаполненный уровень анода. В пределах нанотрубки туннелирование электронов происходит без потерь по всей ее длине. Перенос электронов между нанотрубкой и контактами двух электродов также происходит без потерь, что достигается в результате совмещения уровней энергии Ферми электродов и энергетического уровня нанотрубки. Включение внешнего электрического потенциала на третий электрод смещает электронный уровень нанотрубки, вследствие чего ее электросопротивление возрастает.

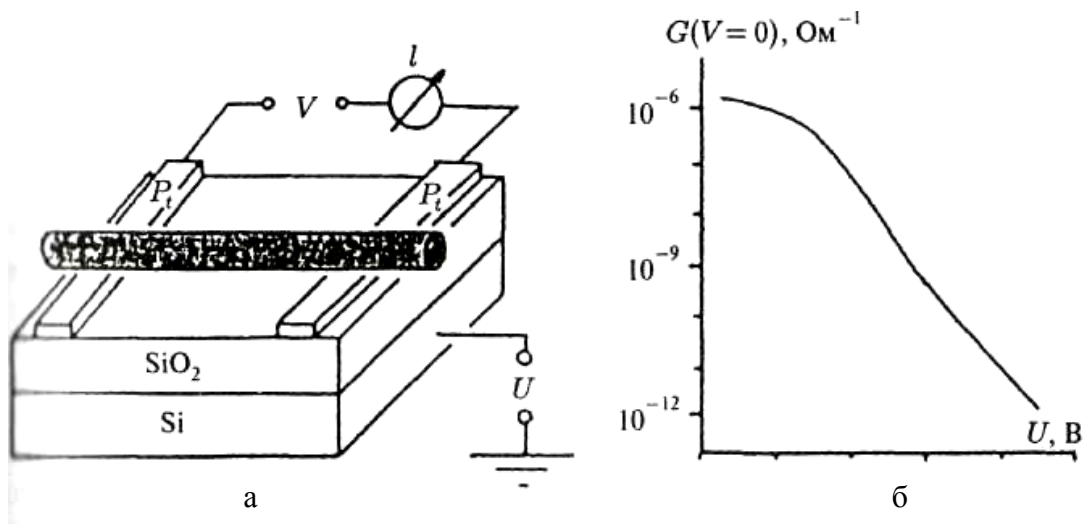


Рис. 5.44. Полевой нанотранзистор на полупроводниковой нанотрубке [7]
а – схема нанотранзистора, б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора G от потенциала затвора U

В нанотранзисторах на нанотрубках сравнительно небольшое напряжение на затворе может изменять проводимость нанотрубки более чем в 10^6 раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов [3]. Вместе с тем время переключения транзисторов на нанотрубках очень мало, тактовая частота составляет приблизительно 1 Терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Металлические (Pt или Au) электроды таких

нанотранзисторов формируются посредством нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки обычно составляет около 1 нм.

Возможность почти свободного относительного движения слоев углеродных нанотрубок в сочетании с проводимостью позволяют использовать нанотрубки в различных видах наносистем качестве подвижных элементов. В частности, на основе нанотрубок можно создавать нанотермометры.

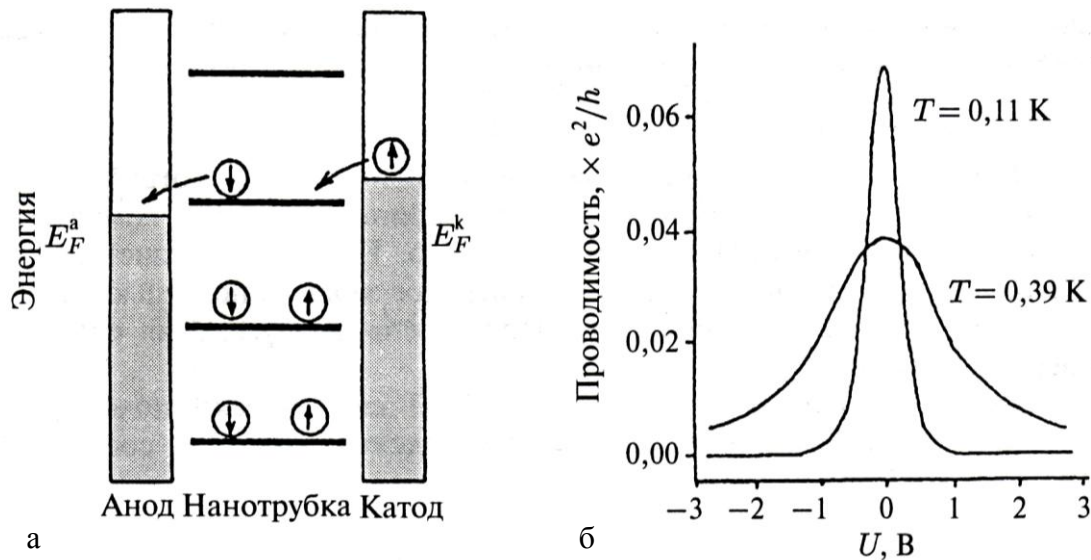


Рис. 5.45. Полевой нанотранзистор на металлической нанотрубке [7]

а – схема переноса электронов с участием одного дискретного уровня для металлической нанотрубки, б – зависимость проводимости цепи нанотранзистора от потенциала затвора U

В двухслойных нехиральных нанотрубках проводимость слоев G и энергия взаимодействия слоев U являются периодическими функциями относительного смещения z слоев вдоль оси нанотрубки. При этом имеет место следующая зависимость проводимости от температуры T :

$$G(T) = \int G(z)p(z)dz, \quad (5.4)$$

где $p(z) = A \exp(-U(z)/k_B T)$ – вероятность того, что относительное смещение слоев равно z [12]. Значение $U(z)$, зависящее от относительного положения слоев, определяется следующим образом:

$$U(z) = U_0 - \frac{\Delta U_z}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_z} z\right), \quad (5.5)$$

где U_0 – средняя энергия взаимодействия в слое, ΔU_z – барьер для относительного движения слоев, $\delta_z = l_c/2$, $l_c = 0,224$ нм – длина элементарной ячейки нанотрубки. Использование зависимости $G(T)$ лежит в основе действия нанотермометров, показанных на рис. 5.46.

При приложении электрического поля вдоль оси углеродной нанотрубки с ее концов происходит интенсивная эмиссия электронов. Плотность тока электронной эмиссии при напряжении около 500 В достигает при комнатной температуре значения порядка $0,1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Высокие эмиссионные свойства обусловлены чрезвычайно малыми поперечными размерами нанотрубки, благодаря чему в области вблизи ее вершины имеет место существенное увеличение напряженности электрического поля по отношению к значению, усредненному по всему межэлектродному промежутку. Большие значения эмиссии электронов с поверхности нанотрубок обеспечиваются за счет создания конфигурации эмитирующей поверхности, которая формируется из набора параллельно ориентированных нанотрубок и представляет собой щетку тонких иголок, на вершинах которых реализуется высокая напряженность электрического поля. Эмиссионные свойства нанотрубок делают их перспективными для использования в качестве полевых эмиттеров, отличающихся пониженными напряжениями питания, малой массой и размерами.

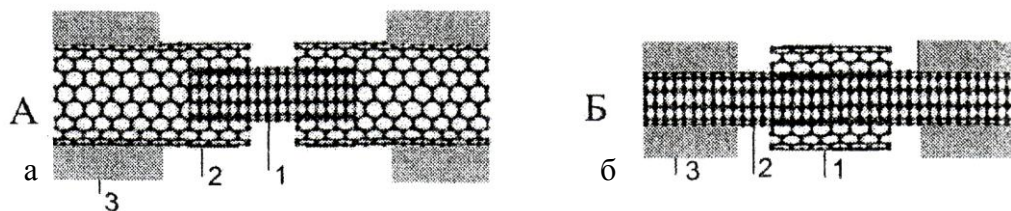


Рис. 5.46. Схемы нанотермометров на основе двухслойных нанотрубок [11]

а – телескопический нанотермометр с подвижным внутренним слоем, б – нанотермометр с подвижным внешним слоем

1 – подвижный слой, 2 – фиксированный слой, 3 – электроды

Одно из наиболее важных применений эмиссионных свойств нанотрубок состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Такие дисплеи включают в себя два электрода – катод и анод, причем катод содержит нанотрубки, испускающие электроны (рис. 5.47). При смене полярности напряжения на электродах эмиссии не происходит, так что дисплей имеет диодную структуру. Для получения цветных дисплеев применяются люминофоры.

Для того чтобы обеспечить повышенный эффект электронной эмиссии необходимо создать определенную конфигурацию эмитирующей поверхно-

сти – в виде плотно упакованного набора параллельно ориентированных нанотрубок – наподобие щетки, как это показано на рис. 5.47.

Создание такой конфигурации является довольно трудной технологической задачей. В простейшем случае полевую эмиссию можно наблюдать, прикладывая напряжение между двумя параллельными электродами, на один из которых (катод) нанесена композитная паста из нанотрубок. В такой пасте нанотрубки, вообще говоря, могут иметь произвольную ориентацию, но значительная их часть все же оказывается

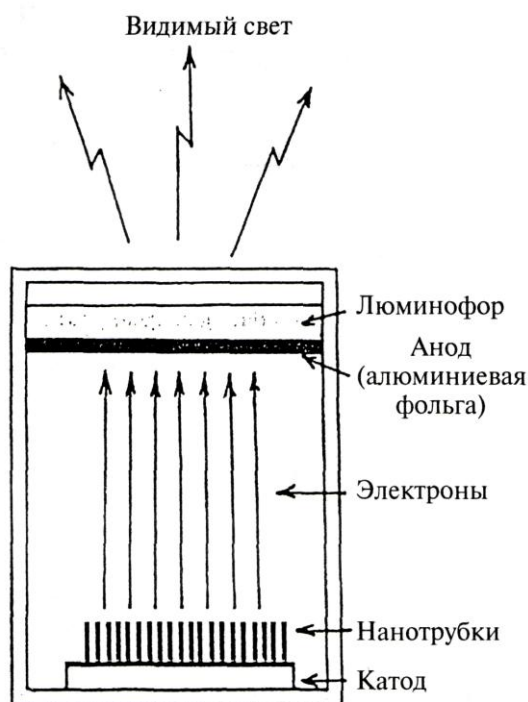


Рис. 5.47. Схема дисплея на основе углеродных нанотрубок [7]

расположенной перпендикулярно электроду. В частности, известен способ приготовления композита на основе смеси нанотрубок диаметром около 1,5 нм и длиной 0,5-2 нм с металлическим нанопорошком и связующим материалом [7]. Полученная смесь наносится на подложку и подвергается термообработке, в результате которой связующий материал удаляется, после чего поверхность подложки подвергается абразивной обработке для удаления металлических частиц, так что вершины нанотрубок оказываются над поверхностью катода. Кроме того, эмитирующую поверхность можно создавать на основе композита, образующегося

при затвердевании эпоксидной смолы, содержащей нанотрубки [6].

Существуют два основных технологических подхода к получению ориентированных нанотрубок – непосредственно в процессе их синтеза и после синтеза [6].

Синтез ориентированных нанотрубок осуществляется с помощью катализаторов. Так, разработана технология, согласно которой наночастицы железа внедряются в мезопористый кремний и затем используются в качестве катализатора для термического разложения органического соединения (например, ацетилена). При этом происходит рост прямых многослойных нанотрубок в направлении, перпендикулярном поверхности кремния. Сообщается, что таким способом можно выращивать ряды из нанотрубок на площади в несколько квадратных миллиметров. Согласно другой аналогичной тех-

нологии кобальтовую пленку, нанесенную на кремниевую подложку, подвергают селективному лазерному травлению, после чего подложку нагревают для преобразования протравленной пленки в дискретные наночастицы кобальта, которые играют роль катализатора при последующем пиролизе органического соединения. Известна также технология, которая включает нанесение тонкой пленки никеля на стекло и затем его использование как катализатора для ориентированного выращивания нанотрубок путем осаждения из парогазовой фазы.

Для ориентирования нанотрубок, полученных в результате синтеза, последние размещают тонким слоем в свободно осажденном состоянии на пластиковой подложке, которая предварительно слегка натирается тефлоном или алюминиевой фольгой. При этом наблюдается выравнивание нанотрубок параллельно поверхности подложки. Известна и другая технология ориентирования нанотрубок, которая заключается во внедрении нанотрубок в матрицу и последующем выдавливании (экструзии) такой матрицы, в результате чего нанотрубки ориентируются в направлении выдавливания. Подобным образом обеспечивается ориентация нанотрубок в результате волочения нити из композиционного материала, содержащего металлический порошок и нанотрубки.

Еще одно важное применение эмиссионных свойств нанотрубок связано с созданием катодолюминесцентных осветительных ламп. Схема такой лампы показана на рис. 5.48. В ней катод, испускающий электроны для возбуждения люминесценции, выполнен в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 7 см из сплава Fe-Al-Si, на которую нанесены нанотрубки. Катод расположен коаксиально в цилиндрическом аноде радиусом 2,1 см и длиной 5 см, который покрыт люминесцентным слоем и помещен в вакуумную камеру.

Катодолюминесцентные осветительные лампы с холодным катодом на основе нанотрубок характеризуются низким энергопотреблением, что их выгодно отличает от обычно используемых лам с горячим катодом, действующих на основе термоэлектронной эмиссии.

Механические воздействия необратимо меняют электронные свойства углеродных нанотрубок. Это позволяет использовать их в качестве элементов электромеханических приборов.

Несмотря на отмеченные перспективы углеродной наноэлектроники, она пока еще не может конкурировать с высокоразвитой электроникой и наноэлектроникой на кремнии и полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$. Углеродные нанотрубки находят реальное применение, прежде всего, в тех технических решениях, для которых отсутствуют альтернативные варианты среди традиционных для электроники материалов.

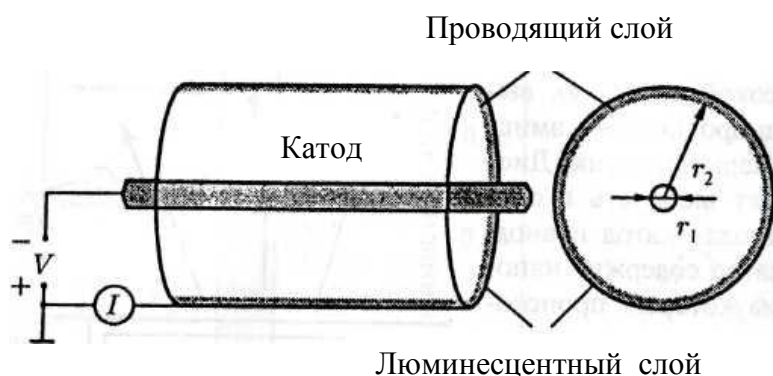


Рис. 5.48. Схема катодолумinesцентной лампы с катодом на основе углеродной нанотрубки [7]

Углеродные нанотрубки обладают высокой диамагнитной восприимчивостью, величина которой может существенно зависеть от наличия легирующих добавок. Магнитная восприимчивость нанотрубок заметно возрастает с температурой, в то время как для других

форм углерода температурная зависимость магнитной восприимчивости весьма незначительна либо практически не наблюдается. Предполагается, что диамагнетизм нанотрубок обусловлен протеканием электронных токов по их окружности [9].

Одно из примечательных свойств нанотрубок – их высокое магнитосопротивление, т.е. ярко выраженная зависимость их электропроводности от магнитного поля. При этом в большинстве случаев проводимость растет с магнитным полем.

Особые химические свойства углеродных нанотрубок открывают широкие возможности их применения в химической промышленности. Одно из возможных направлений такого рода, основанное на высокой удельной поверхности и химической инертности углеродных нанотрубок, связано с использованием нанотрубок в гетерогенном катализе [8]. Например, нанотрубки со связанными с ними снаружи атомами рутения имеют сильный каталитический эффект на реакцию гидрогенизации коричневого альдегида ($C_6H_5CH=CHCHO$) в жидкой фазе по сравнению с эффектом того же рутения, находящегося на других углеродных субстратах. Проводились также химические реакции и внутри нанотрубок, например, восстановление NiO до металлического никеля и $AlCl_3$ до алюминия.

Углеродные нанотрубки весьма чувствительными к воздействию различных газов, которые могут существенно влиять на их электропроводность, а также на колебательные свойства, что делает перспективным применение нанотрубок для изготовления химических сенсоров.

Весьма чувствительным газовым наносенсором является полевой транзистор на полупроводниковой нанотрубке. Так, эксперименты показывают, что если такой транзистор поместить в среду газа NO_2 , то проводимость нанотрубки повышается почти в три раза, о чем свидетельствуют результаты сравнения вольтамперных характеристик транзистора до и после контакта с NO_2 [8]. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании NO_2 нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу NO_2 , а это, в свою очередь, ведет к увеличению концентрации дырок в нанотрубке и ее проводимости.

Известны также газовые наносенсоры на основе нанотрубок, принцип действия которых связан с изменением термо-эдс или сопротивления при адсорбции молекул различных газов на поверхности нанотрубок [6]. Разновидностью наносенсоров подобного типа является устройство, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора (рис. 5.49).

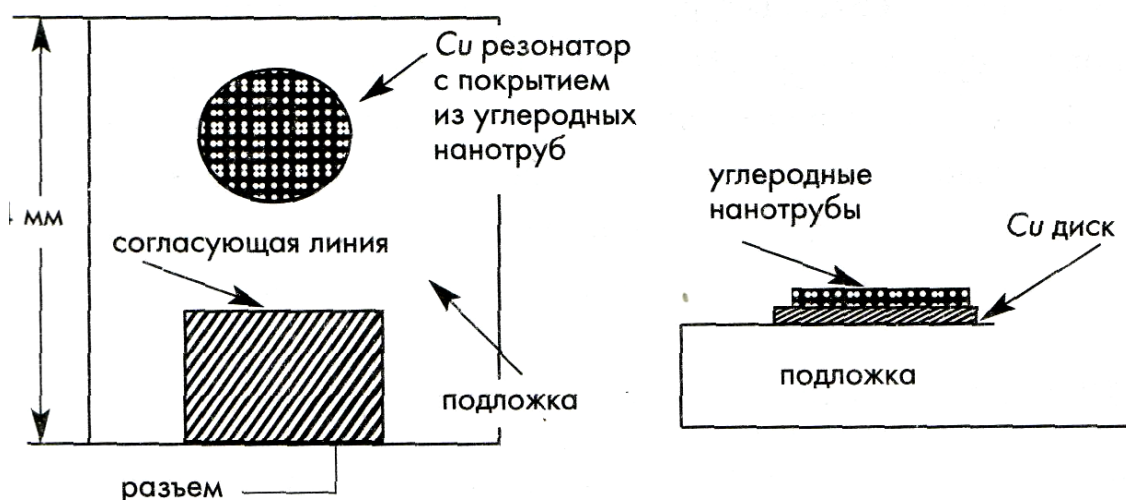


Рис. 5.49. Схема газового наносенсора, в котором адсорбция атомов газа на нанотрубках приводит к изменению частоты колебаний резонатора [6]

Основной элемент такого наносенсора — резонансный контур, выполненный в виде проводящего диска из меди, покрытого слоем нанотрубок — однослойных (толщина слоя ~ 10 мкм) либо многослойных (толщина слоя ~ 100 мкм). При помещении наносенсора в камеру, наполненную газом (например, парами аммиака) происходит изменение резонансной частоты кон-

тура в результате адсорбции молекул газа на нанотрубке. Достоинство данного устройства состоит в малом времени восстановления прежней резонансной частоты после откачки газа из камеры (~10 мин). Для сравнения, у наносенсоров других типов время восстановления стационарного значения термо-эдс составляет около 1 часа, а время восстановления первоначального сопротивления – около 10 часов.

Углеродные нанотрубки в отличие от фуллеренов не растворяются ни в одном растворителе.

Углеродные нанотрубки получают различными методами. Одним из них является метод термического распыления графитового электрода (анода) в плазме дугового разряда в инертной атмосфере (He). Синтезированные вещества осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. Продукты распыления содержат наряду с нанотрубками также фуллерены, поэтому этот метод может быть использован для получения углеродных наноматериалов и того, и другого типа. При этом в зависимости от параметров процесса создаются наиболее благоприятные условия для синтеза либо фуллеренов, либо нанотрубок. В частности, при давлении He 100-150 Торр обеспечивается преимущественно синтез фуллеренов, при давлении He около 500 Торр – синтез нанотрубок [6]. Кроме того, повышенный выход нанотрубок обеспечивается при использовании катода большого диаметра (свыше 10 мм). При оптимальных условиях синтеза становится возможным производство нанотрубок в граммовых количествах, а содержание нанотрубок в катодном депозите превышает 60%.

Схема установки синтеза в плазме дугового разряда показана на рис. 5.50. Синтезируемые нанотрубки отрастают от катода перпендикулярно его плоской поверхности и собираются в цилиндрические пучки, регулярным образом покрывающие поверхность катода, образуя сотовую структуру, в которой пространство между пучками заполнено смесью неупорядоченных углеродных наночастиц, также содержащей нанотрубки.

Для выделения нанотрубок из катодного осадка, последний подвергают ультразвуковому диспергированию в метаноле или других жидкостях, в результате чего происходит отделение нанотрубок друг от друга и от наночастиц. Полученная таким образом суспензия дополнительно обрабатывается в центрифуге, а извлеченные нанотрубки окончательно очищаются от наночастиц путем промывки в азотной кислоте, просушивания и последующего окисления в потоке O_2/H_2 (1:4) при температуре около 750°C

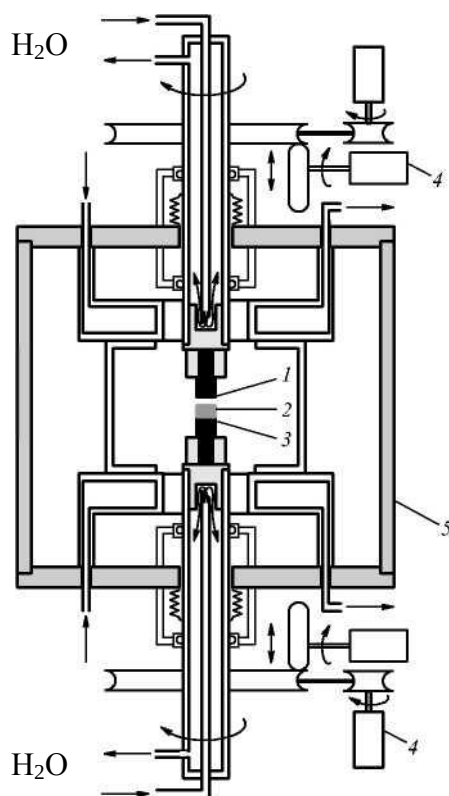


Рис. 5.50. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок [9]

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.

но менее 1 мкм). Кроме того, осуществляемый таким образом процесс синтеза имеет низкую производительность. Для повышения эффективности метода применяют металлические катализаторы. В качестве катализаторов применяются металлы группы платины или железа, а также некоторые другие виды металлов. Характеристики получаемых при этом нанотрубок определяются типом металла, используемого в качестве катализатора, а также параметрами дугового разряда. При этом с внешнего торца графитового анода высверливается отверстие, в которое помещается металлический порошок (обычно в смеси с графитовой пудры в массовом отношении 5:1). Эффект каталитиче-

Очистка нанотрубок от наночастиц в ходе окисления обусловлена значительно более высокой реакционной способностью наночастиц по сравнению с нанотрубками. Кроме того, окисление играет важную роль в процессе структурного модифицирования нанотрубок. Дело в том, что при синтезе в плазме дугового разряда образуются преимущественно многослойные нанотрубки, диаметр которых изменяется в диапазоне от одного до нескольких десятков нанометров. Окисление приводит к удалению внешних слоев нанотрубок и, тем самым, к получению однослойных нанотрубок. Обычно окисление происходит преимущественно на конце нанотрубки и способствует в первую очередь разрушению ее сфероидальной вершины. Кроме кислорода воздуха для обработки нанотрубок можно использовать и другие окислители, как газообразные, например, углекислый газ, так и жидкие, например, концентрированную азотную кислоту.

Углеродные нанотрубки, получаемые в плазме дугового разряда, имеют сравнительно небольшую длину (обычно

ского воздействия металлов имеет место и в том случае, когда исходный газообразный углерод образуется не при испарении графитового электрода, а при термическом разложении углеводородов. При этом частицы металл размещаются на специальной подложке.

Механизм образования нанотрубок в присутствии металлических катализаторов до сих пор не ясен. Предполагается, что мельчайшие металличе-

ские нанокластеры (атомные группировки) провоцируют зарождение однослойных нанотрубок, в то время как более крупные металлические наночастицы обеспечивают рост многослойных нанотрубок.

Пример схемы каталитического синтеза нанотрубок в условиях термического разложения углеводородов показан на рис. 5.51.

Углеводород (в данном случае ацетилен C_2H_2), разлагаясь на “фронтальной” поверхности частицы металла, образует углерод, который растворяется в металле. Затем растворенный углерод диффундирует сквозь частицу и далее выделяется на ее движущейся лицевой стороне, формируя стенку нанотрубки.

Представляет интерес так называемый “самокатный” механизм каталитического роста

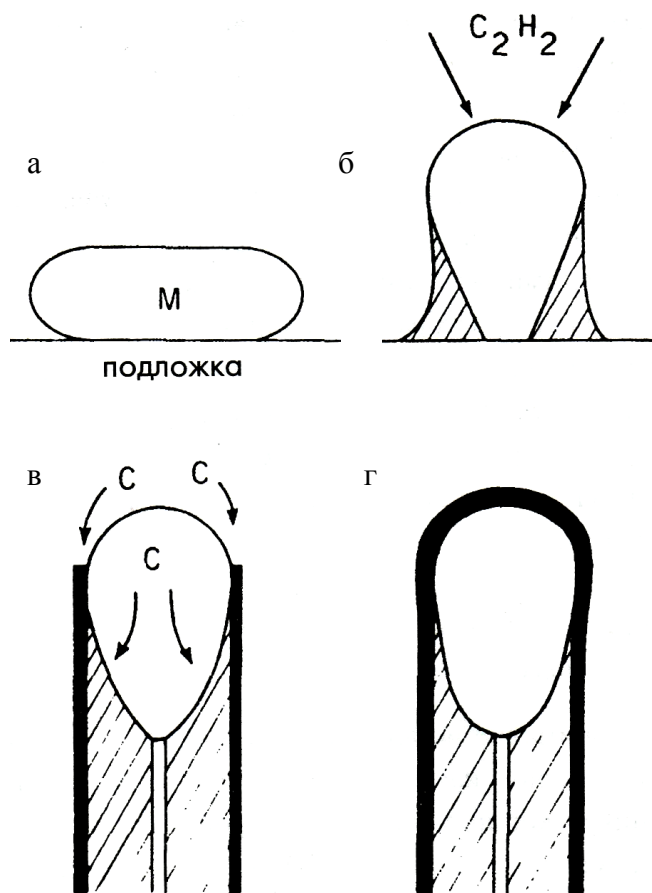


Рис. 5.51. Схем каталитического синтеза многослойных нанотрубок [6]

- а – исходная частица металла на подложке,
- б – разложение углеводорода,
- в – диффузия углерода сквозь металл и рост стенки нанотрубки,
- г – завершение формирования нанотрубки

нанотрубок кресельного типа (рис. 5.52), согласно которому отдельный атом металла, будучи химически адсорбированным на кромке первоначально сформировавшегося фрагмента стенки нанотрубки, бежит по периферии, помогая располагаться вновь приходящим атомам углерода на шестизвенных углеродных кольцах.

Углеродные нанотрубки, также как и фуллерены, могут получаться в результате термического распыления графита при использовании не только газоразрядного нагрева, но и других источников энергии, концентрируемой на графитовой поверхности. В частности, весьма эффек-

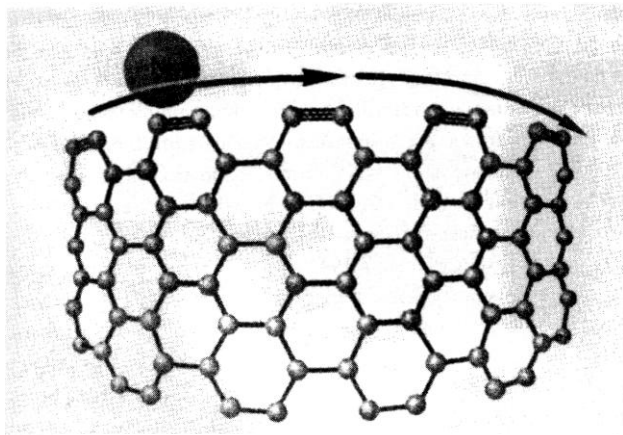


Рис. 5.52. “Самокатный” механизм каталитического роста нанотрубок кресельного типа [6]

тивно применять лазерный нагрев. Следует заметить, что в случае термического воздействия лазерного излучения использование металлических катализаторов приводит к такому же качественному эффекту, как в рассмотренном выше случае электродугового синтеза. При этом образцы, облучаемые лазером, представляют собой смесь графита и небольшого количества металлического порошка.

Другим довольно распространенным методом получения углеродных нанотрубок является электролитический синтез. Схема

установки электролитического синтеза показана на рис. 5.53. В центре гра-

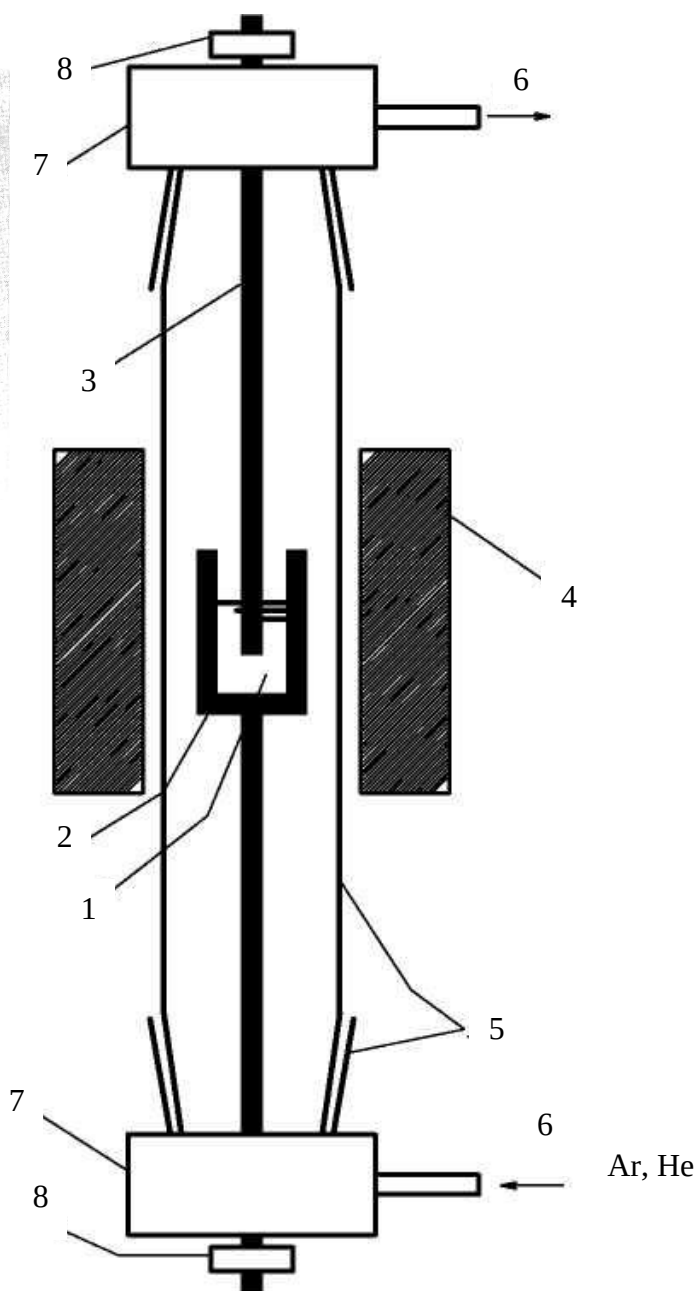


Рис. 5.53. Схема экспериментальной установки для электролитического синтеза нанотрубок [9]

- 1 – жидкий электролит; 2 – графитовый анод с отверстием; 3 – графитовый катод; 4 – печь;
5 – кварцевая трубка; 6 – трубки для прокачивания газа; 7 – медные фланцы; 8 – уплотнительные кольца

фитового цилиндрического анода высверлено отверстие. В качестве катода используются графитовые стержни, погруженные в сухой LiCl. Система заполняется инертным газом (Ar) при давлении до 500 Торр. Тигель нагревается до температуры плавления LiCl (604 °C). В результате электролиза на катоде осаждается углеродный материал, который затем промывается в смеси толуола с водой. Сухой остаток обрабатывается ультразвуком в ацетоне, после чего высушивается.

Еще одним эффективным методом получения углеродных нанотрубок является метод, основанный на использовании процесса термического распада (крекинга) ацетилена в присутствии катализаторов. Процедура получения нанотрубок в результате каталитического крекинга ацетилена заключается в следующем. В кварцевую трубку помещается керамическая чашечка, содержащая катализатор. Ацетилен C_2H_2 , подмешанный в азот (в концентрации 2,5-10%) прокачивается через трубку, нагретую до температуры 800K и выше. Для приготовления катализатора в растворы металлических солей (например, оксалат Fe или ацетат Ni) вводятся хлопья аморфного углерода, что приводит к образованию окруженных графитом частичек металла с массовым содержанием 0,5-10%. Кроме того, катализатор можно получать с использованием силикагеля, который вводится в водный раствор нитратов Fe или Co.

Большие перспективы практического применения углеродных нанотрубок (по аналогии с фуллеренами) связаны с исследованием новых свойств, которые они приобретают при взаимодействии с другими веществами, образуя различные производные. Основными видами производных углеродных нанотрубок являются:

- эндоэдральные (заполненные) нанотрубки, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в полость нанотрубок;
- экзоэдральные нанотрубки (нанотубулярные аддукты), образующиеся в результате присоединения к нанотрубкам атомов других веществ;
- гетеронанотрубки (легированные нанотрубки), образующиеся в результате замещения углеродных атомов нанотрубок атомами других веществ;
- интеркалированные нанотубулярные сростки, образующиеся в результате внедрения атомов других веществ в “межтрубное пространство” сростков нанотрубок.

Наибольшее практическое применение находят заполненные нанотрубки, обладающие широким спектром функциональных свойств.

5.3.2. Заполненные углеродные нанотрубки

Как отмечалось выше, углеродные нанотрубки можно рассматривать как сильно вытянутые фуллерены. Поэтому процессы их заполнения другими веществами имеют много схожего по своим механизмам с процессами капсулирования фуллеренов. С научной точки зрения интерес к проблеме заполнения нанотрубок связан с поиском экспериментально обоснованного ответа на вопрос: при каких минимальных размерах капиллярные явления сохраняют свои особенности, присущие макроскопическим объектам?

Заполнение нанотрубок осуществляют двумя основными путями. Первый путь – введение в полость нанотрубки вещества через один из предварительно вскрытых ее концов. Таким способом обычно нанотрубки заполняются расплавами различных веществ. При этом особенности процесса заполнения нанотрубок связаны с их капиллярными свойствами, т.е. с их способностью втягивать в себя расплавы. Для успешного втягивания расплавленного вещества необходимо, чтобы оно имело малое поверхностное натяжение. Поэтому, во избежание ограничений, связанных с величиной поверхностного натяжения металлов, нередко используется второй путь – заполнение нанотрубок металлом непосредственно во время их каталитического синтеза, когда металл играет роль катализатора.

Нанотрубки могут заполняться самыми разнообразными материалами, в том числе металлами (Rh, Pd, Pt, Mn, Co, Fe, Ni, Sc, La, V, Ce, Gd, Zr, Y, Ti и др.), а также их соединениями (рис. 5.54).

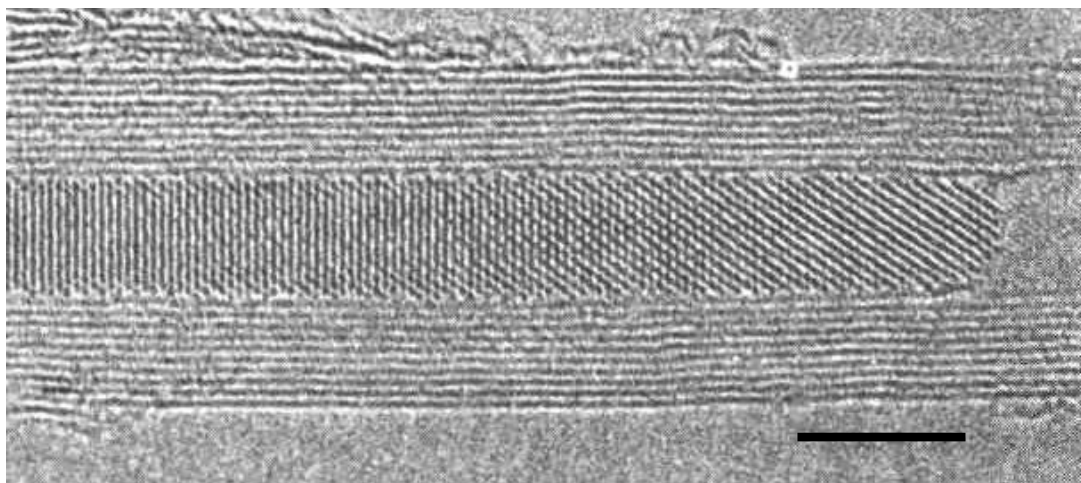


Рис. 5.54. Углеродная нанотрубка, заполненная оксидом самария Sm_2O_3 [6]
Масштабная метка 10 нм

Особое внимание уделяется процессам заполнения нанотрубок в связи с получением квантовых проволок – электропроводов диаметром в несколько нанометров, в которых обеспечивается проводимость, близкая к истинно одномерной.

Нанотрубки, содержащие внутри себя проводниковые и полупроводниковые материалы, представляют собой функциональные элементы, перспективные для использования в нанoeлектронике. Весьма интересны в практическом отношении нанотрубки, заполненные сверхпроводящими материалами, например, TaC (рис. 5.55).

Углеродные нанотрубки могут весьма эффективно использоваться в качестве носителя заполняющего их материала, а также в качестве изолирующей оболочки, предохраняющей данный материал от электрического контакта либо от химического взаимодействия с окружающими объектами. В частности, с помощью углеродных нанотрубок может быть решена проблема изоляции и хранения радиоактивных отходов. Радиоактивный материал, инкапсулированный внутри нанотрубки, химически инертен и не вымывается подземными водами из хранилища. Тем самым обеспечивается повышенная безопасность такого метода хранения по сравнению с традиционными, сопровождаемыми значительными утечками радиоактивных материалов.

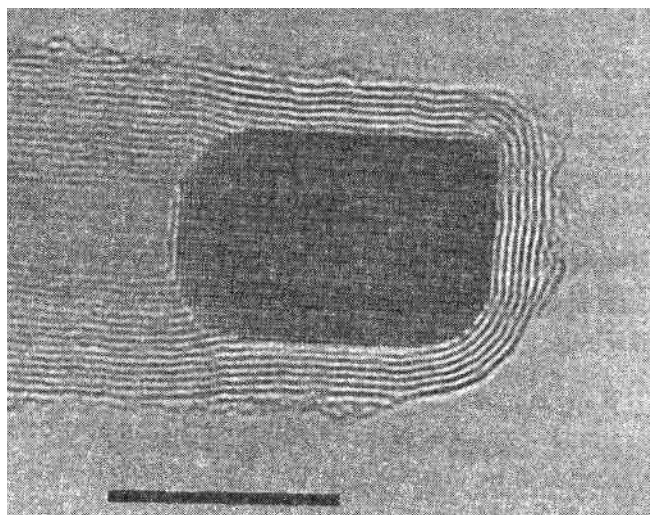


Рис. 5.55. Нанотрубное капсулирование карбида тантала TaC [6]
Масштабная шкала 10 нм

Способность углеродных нанотрубок впитывать различные жидкости позволяет использовать их в качестве нанопоглотителей, способных быстро поглощать такие жидкости, как нефть. Кроме того, на основе нанотрубок, заполненных жидкостями, можно изготавливать жидкостные нанотермометры с линейной зависимостью высоты столбика жидкости (в частности, расплавленных металлов) от температуры.

Углеродные нанотрубки могут также заполняться газообразными веществами. С учетом высокой сорбционной способности нанотрубок их особенно перспективно заполнять водородом, что имеет большое практическое зна-

чение для решения важной для водородной энергетики задачи безопасного хранения водорода. Топливные элементы, перспективные как источники

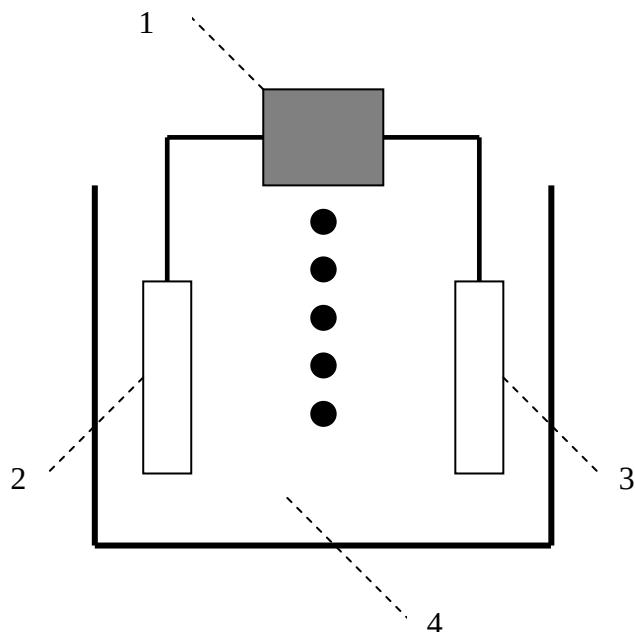


Рис. 5.56. Схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок водородом [8]

1 – источник питания, 2 – отрицательный электрод, покрытый углеродными нанотрубками, 3 – положительный электрод, 4 – электролит (водный раствор KOH)

рубков водородом. Однослойные нанотрубки составляют отрицательный электрод в растворе KOH, являющемся электролитом. Другой электрод состоит из $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Вода электролита разлагается с образованием положительных ионов водорода (H^+), движущихся к электроду из нанотрубок.

Нанотрубки могут быть использованы при изготовлении батареек на основе лития, который также можно помещать внутрь нанотрубок. К числу необычных примеров заполнения нанотрубок относится введение в них фуллеренов. В практическом отношении представляет интерес заполнение

электрической энергии в будущих автомобилях, состоят из двух электродов и специального электролита, пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны. Водород направляется на анод, где он ионизируется. Свободные электроны движутся к катоду по внешней цепи, в то время как ионы водорода диффундируют к катоду через электролит, где из этих ионов, электронов и кислорода образуются молекулы воды. Такой топливной системе необходим источник водорода, который может храниться внутри углеродных нанотрубок

На рис. 5.56 показана схема электрохимической ячейки для заполнения углеродных нанотрубок

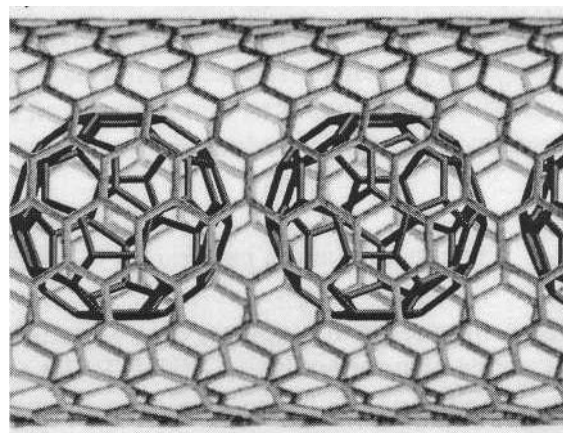


Рис. 5.57. Наноструктура, состоящая из углеродной нанотрубки и инкапсулированного в нее фуллерена C_{60} [13]

нанотрубок веществами биологической природы, в частности, лекарственными препаратами. Установлено, что молекулы белков, инкапсулированные в нанотрубки, оказываются устойчивыми к воздействию электронного облучения, что может быть связано с защитной функцией нанотрубок.

На рис. 5.57 показана самоорганизованная наноструктура, состоящая из углеродной нанотрубки и инкапсулированного в нее фуллерена C_{60} . Фуллерены, содержащиеся в нанотрубках, способны оказывать влияние на электрические свойства нанотрубок.

5.3.3. Неуглеродные нанотрубки

К числу неуглеродных нанотрубок, получивших широкое распространение, относятся нанотрубки составов B-C-N, C-N, B-N. Нанотрубки из нитрида бора BN подразделяются по форме на цилиндрические (спиралевидные, плавно изогнутые, в форме сростков по внешней поверхности, тройниковые); бамбукообразные (в виде последовательного сочетания цилиндрических нанотрубок переменного диаметра) и конические (в форме усеченных конусов, вставленных друг в друга). Также широко распространены неуглеродные нанотрубки на основе халькогенидов MoS_2 , WS_2 , $NbSe_2$, WSe_2 , $MoTe_2$.

Весьма перспективными в практическом отношении являются нанотрубки на основе дихлорида никеля $NiCl_2$, имеющего слоистую структуру, особенностью которой является ферро – и антиферромагнитный типы спинового упорядочения внутри и между слоями соответственно, а также полупроводниковые нанотрубки на основе CuO , CuS , CdS , $CdTe$, $ZnTe$. Особый интерес представляют многослойные полупроводниковые нанотрубки, в частности, двухслойные SiGe-нанотрубок, а также нанорулоны на основе $InAs/GaAs$ и $SiGe/Si$.

Глава 6

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

К молекулярным наноструктурам относятся индивидуальные молекулы и наноразмерные ансамбли молекул, характеризующиеся, как правило, сложной пространственной конфигурацией, которая характерна в первую очередь для молекул органических соединений. Наиболее распространенными разновидностями молекулярных наноструктур являются супрамолекулярные ассоциаты, биомолекулы и биомолекулярные комплексы, мицеллы и липосомы.

Супрамолекулярные ассоциаты состоят из разнородных молекул, между которыми устанавливается взаимосвязь в результате включения молекул одного сорта в пространственную конфигурацию молекул другого сорта.

Биомолекулы имеют биологическую природу. Обычно они обладают полимерным строением. Из них наиболее сложными по структуре являются молекулы нуклеиновых кислот и белков. Биомолекулярные комплексы, так же как и биомолекулы, имеют биологическую природу, при этом биомолекулы могут входить в состав биомолекулярных комплексов в качестве компонентов. В зависимости от строения различают тубулярные, слоистые, гибридные биомолекулярные комплексы.

Мицеллы и липосомы представляют собой молекулярные агрегаты, характеризующиеся сфероподобной структурой. Мицеллы состоят из молекул поверхностно-активных веществ. Основу строения липосом составляют молекулы органических соединений – липидов.

Молекулярные наноструктуры традиционно являются предметами изучения молекулярной химии и молекулярной биологии. Вместе с тем в силу специфики их свойств, которые могут проявляться необычным образом, особенно в сочетаниях с другими типами веществ, они имеют широкий спектр различных практических применений.

6.1. Органические молекулы

Молекулы ряда органических соединений обладают уникальными свойствами, которые позволяют их использовать в качестве элементной базы молеку-

лярной электроники, развивающейся на принципах управления внутримолекулярными электронными процессами.

Молекулы могут эффективно выступать в роли проводников электрического тока, обеспечивая контакты между электронными наноконпонентами. На рис. 6.1 показана одиночная молекула, снабженная металлическими нанопроволочными электродами, благодаря которым молекулу можно встраивать в электрическую цепь и исследовать ее электрические свойства, например, снимать вольт-амперную характеристику [1]. Простейший тому пример – молекула водорода, играющая роль проводящего мостика между платиновыми электродами]. В таком мостике расстояние между атомами водорода оказывается практически таким же, как и в свободной молекуле H_2 , несмотря на то, что между каждым атомом водорода и ближайшим к нему платиновым электродом устанавливается довольно прочная связь. Другими словами, хотя “водородные электроны” и обеспечивают сцепление молекулы H_2 с электродами, они продолжают участвовать в ковалентной связи между атомами водорода в самой молекуле. При этом связь $H-H$ оказывается прочнее связей $Pt-H$ – именно они рвутся первыми при растягивании контакта.

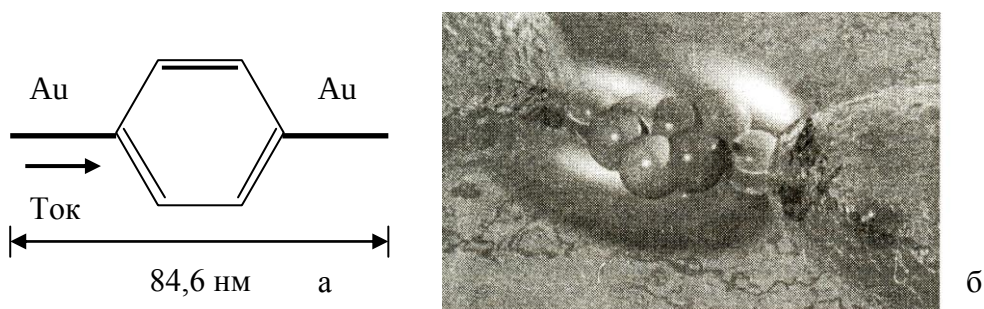


Рис. 6.1. Простейшее электронное устройство типа молекула – электроды [1]

а – молекула бензол-1,4-дителиола, снабженная нанопроволочными Au-электродами;

б – молекула, соединяющая два металлических контакта через зазор

Особый практический интерес представляет создание на основе молекул электронных приборов различного функционального назначения. К числу таких приборов относятся молекулярные переключатели, которые могут найти широкое применение, прежде всего, в качестве элементов логических схем в компьютерах с двоичной системой. Действие этих переключателей основано на способности молекул находиться в двух различных состояниях и переводиться внешними воздействиями (свет, напряжение и т.п.) из одного состояния в другое, например, из состояния 0 в состояние 1, или, наоборот, из состояния 1 в состояние 0. Важным требованием, предъявляемым к этим моле-

кулам, является быстрота и обратимость их переключения между двумя состояниями внешними воздействиями. Существуют различные виды молекулярных переключателей, действующих по такому принципу. Как правило, их основу составляют молекулы сложных органических соединений.

На рис. 6.2 показан принцип действия хирального оптического молекулярного переключателя, в котором для индуцирования переходов между энантиомерами используется свет с круговой поляризацией (CPL) [2]. Облучение молекулы в правой М-форме (с правосторонней спиралью) светом с левосторонней круговой поляризацией (–)-CPL вызывает вращение верхней четырехкольцевой группы, т.е. переход от правой формы к левой Р-форме (с левосторонней спиралью). Свет с правосторонней круговой поляризацией (+)-CPL вызывает обратное превращение, т.е. переход от левой формы к правой. Для чтения состояния переключателя можно использовать линейно поляризованный свет (LPL) путем регистрации изменения плоскости поляризации. Стереть информацию можно неполяризованным светом (UPL).

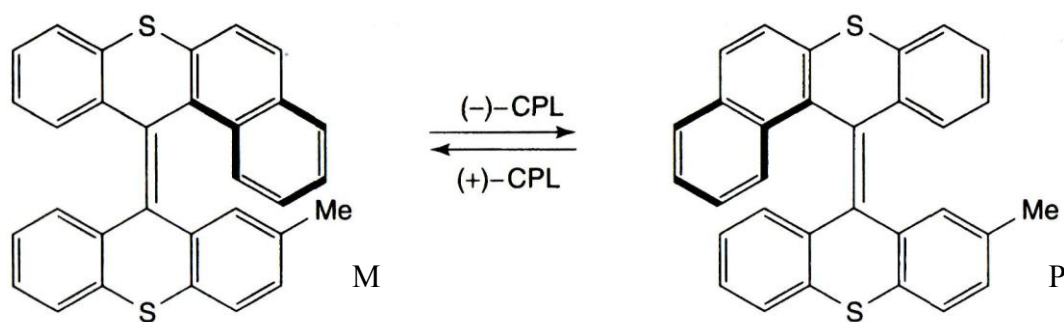


Рис. 6.2. Схема переключения молекулы между двумя энантиомерными состояниями под действием света с круговой поляризацией [2]

Основой для молекулярного переключателя могут стать конформационные изменения, включающие перегруппировку связей в молекуле [8], как это показано на рис. 6.3. Когда бесцветный спиропиран облучается ультрафиолетовым светом (кванты с энергией $h\nu_1$), углеродно-кислородные связи раскрываются и образуется мероцианин. Когда мероцианин облучается видимым (красным) светом (кванты с энергией $h\nu_2$) или нагревается (Δ), происходит обратная перестройка молекул и вновь образуется спиропиран.

Для создания молекулярного переключателя можно использовать катеновые молекулы, состояние которых меняется под действием электрического напряжения (рис. 6.4). В молекулах катенана одно молекулярное кольцо механически сцеплено с другим кольцом. При этом возможны два различ-

ных состояния переключателя, соответствующие двум различным конфигурациям молекул.

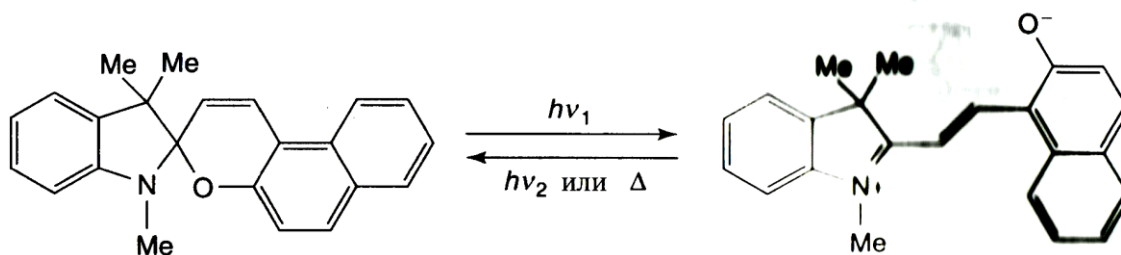


Рис. 6.3. Схема фотохимического переключения спиропирана (слева) в мероцианин (справа) ультрафиолетовым облучением ($h\nu_1$) и обратного переключения мероцианина в спиропиран красным светом ($h\nu_2$) или нагреванием (Δ) [2]

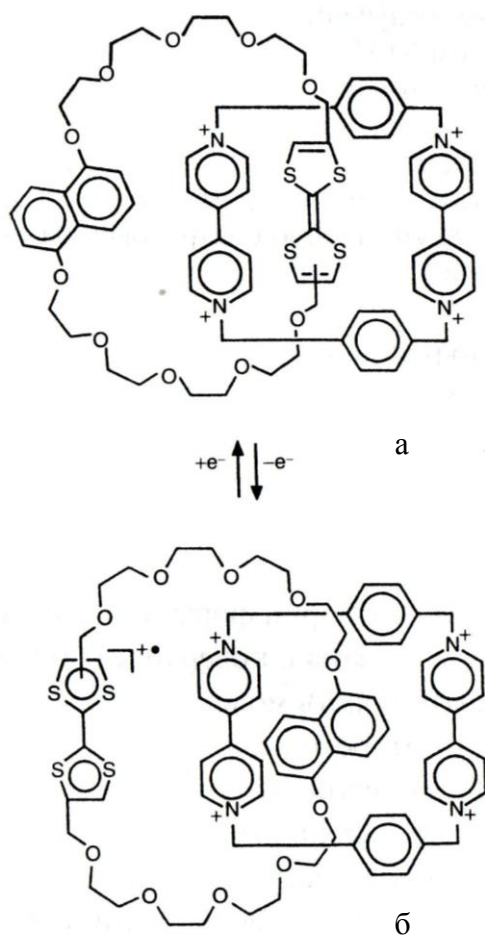


Рис. 6.4. Схема изменения конформации молекулы катенана под действием электрического напряжения [2]

Состояния молекулярного переключателя: разомкнутое (а) и замкнутое (б)

Для создания такого переключателя монослой катенана, закрепленный амфифильными фосфолипидными противоионами, помещают между двумя электродами. Конфигурация молекулы, показанная на рис. 13.11, а, соответствует разомкнутому состоянию переключателя, так как она характеризуется меньшей электропроводимостью, чем конфигурация, показанная на рис. 13.11, б, которая соответствует замкнутому состоянию. Под действием приложенного напряжения молекула окисляется, т.е. теряет электрон, в результате чего тетратиафульвалиновая группа, содержащая серу, становится положительно ионизированной и, таким образом, электростатически отталкивается от циклофановой группы, кольцо которой содержит атомы азота. Это, в свою очередь, вызывает изменение структуры, которое по существу заключается в повороте кольца, расположенного в левой части молекулы.

На рис. 6.5 показана схема довольно простого переключателя на основе моле-

кулы 2-амино-4-этилнлфенил-4-этилнлфенил-5-нитро-1-бензолтиолата, проводимость которой меняется скачком под действием электрического напряжения. Молекула содержит тиоловую группу (SH-), которая может прикрепляться к золотому электроду, потеря при этом атом водорода. В состав молекулы входят три бензольных кольца, последовательно связанных атомами

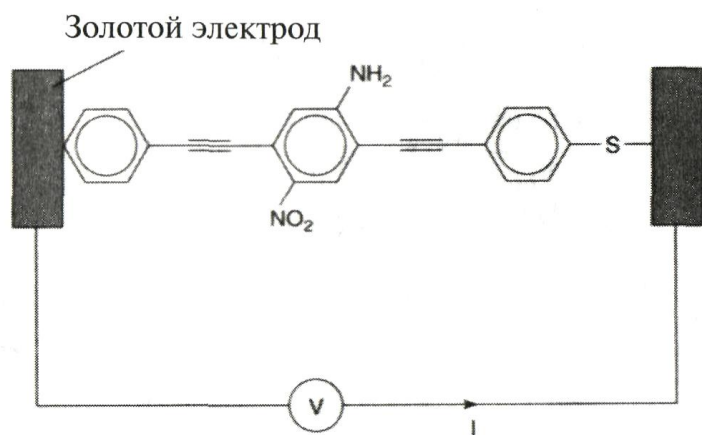


Рис. 6.5. Схема молекулярного переключателя на основе проводящей молекулы, прикрепленной к золотым электродам [2]

углерода с тройными связями. К среднему кольцу прикреплен донор электронов – аминогруппа (NH₂-), которая выталкивает электроны на кольцо. На другой стороне кольца находится акцептор электронов – нитрогруппа (NO₂-), которая оттягивает электроны с кольца. В результате этого центральное кольцо приобретает

большой электрический дипольный момент.

На рис. 6.6 показаны вольтамперные характеристики такой молекулы, прикрепленной обоими концами к золотым электродам. Электрический ток по ней начинает идти при напряжении 1,6 В, затем быстро увеличивается и резко падает при напряжении 2,1 В. Такая характеристика с отрицательным дифференциальным сопротивлением наблюдается при температуре 60 К, а при комнатной температуре она имеет обычный вид. Принцип действия переключателя заключается в том, что молекула первоначально является непроводящей, а при приложении напряжения, на котором наблюдается пик тока, она получает электрон, образуя радикальный ион, и становится проводящей.

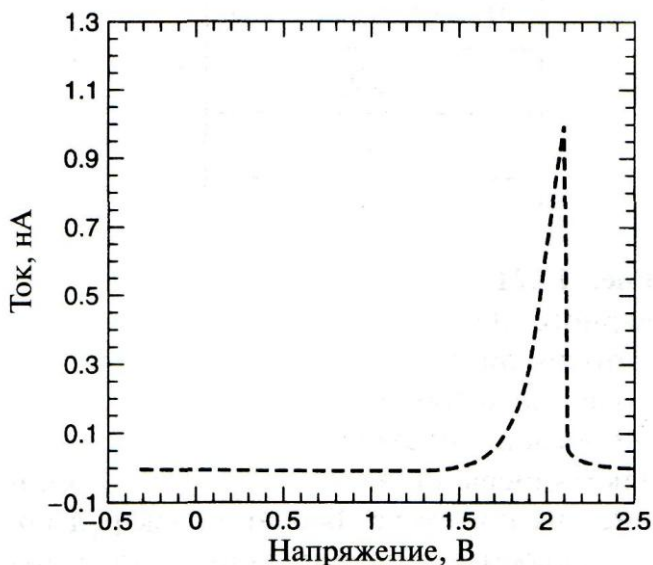


Рис. 6.6. Вольтамперная характеристика молекулярного переключателя, изображенного на рис. 23.6 [2]

При дальнейшем повышении напряжения к молекуле добавляется второй электрон, и она становится проводящим дианионом.

Большие перспективы имеет использование органических молекул для создания механических наноустройств. На рис. 6.7 показана схема одномолекулярной машины, которая преобразует энергию света в механическую работу. В основе ее конструкции лежит молекула азобензола. Эти молекулы обладают изомерными свойствами, т.е. могут состоять из одинаковых атомов и иметь то же самое количество связей, но различную равновесную конфигурацию.

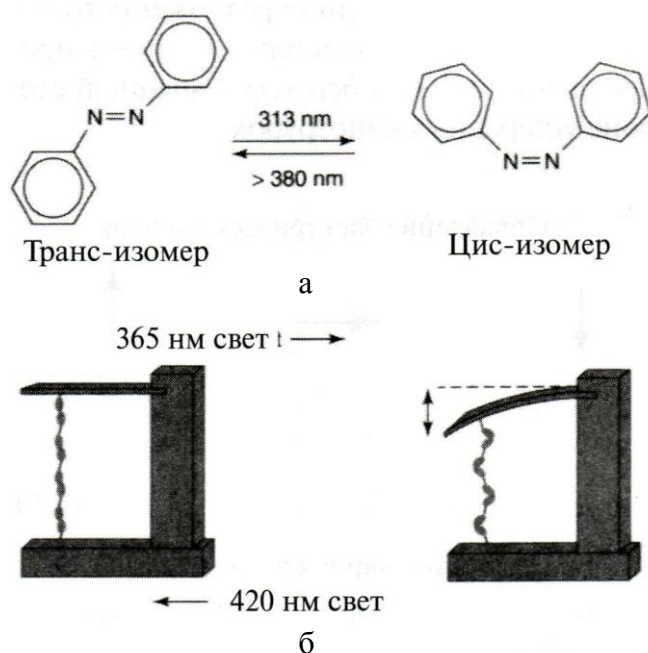


Рис. 6.7. Одномолекулярная машина на основе молекулы азобензола [2]

а – индуцированная ультрафиолетовым светом цис-транс изомерия азобензола, б – схема молекулярной машины, основанная на индуцированных светом изомерных превращениях азобензольного полимера, который сокращается при переходе в цис-форму, вызывая изгиб кантилевера

Молекула азобензола (рис. 6.7, а) при облучении светом длиной волны 313 нм может изменять свою конфигурацию с транс-изомерной на цис-изомерную. При облучении цис-изомера светом с длиной волны более 380 нм, можно вернуть цис-форму в первоначальную транс-форму. Эти две формы молекул различаются оптическим спектром поглощения. Важно отметить, что цис-изомер короче, чем трансизомер. Азобензол можно полимеризовать. При этом, будучи в полимерной форме, он также может подвергаться транс-цис превращению под действием 365-нанометрового излучения. В результате такого превраще-

ния длина полимерной цепочки уменьшается. Используя эти свойства молекул азобензола, можно построить молекулярную машину, действие которой основано на фотоизомеризации азобензольного полимера. Молекула полимера в транс-форме прикрепляется к кантилеверу в атомном силовом микроскопе (рис. 6.7, б), а затем облучается светом с длиной волны 365 нм, что заставляет полимер сжаться и изогнуть балку. Облучение светом с длиной волны 420 нм вновь переводит полимер в транс-форму, позволяя балке вер-

нуться в исходное положение. При попеременном облучении полимера импульсами света 420 и 365 нм балка будет совершать колебания.

6.1. Супермолекулы

Супермолекулы иначе называют супрамолекулярными ассоциатами. Термин “супермолекулы” был введен французским ученым Ж.-М. Леном в 1973 году. Согласно Лену “супермолекулы представляют собой по отношению к молекулам то же, что молекулы — по отношению к атомам, причем роль ковалентных связей в супермолекулах играют межмолекулярные взаимодействия” [3, 4]. Позже, в 1978 году им был введен термин “супрамолекулярная химия”, под которой понимается “химия за пределами молекулы”, изучающая структуру и функции ассоциаций двух или более химических частиц, удерживаемых вместе межмолекулярными силами”.

Взаимодействия между молекулами в супрамолекулярных ассоциатах (в частности, обусловленные ван-дер-ваальсовыми силами или водородными связями) слабее, чем взаимодействия между атомами в молекулах (в частности, обусловленные ковалентными связями), поэтому ассоциаты по сравнению с молекулами менее стабильны термодинамически, но вместе с тем более лабильны кинетически и более гибки динамически [3].

Супрамолекулярные ассоциаты (их также называют соединениями включения или клатратами – от латинского *clathratus*, т.е. замкнутый, окруженный со всех сторон) образуются путем включения молекул одного сорта – молекул-гостей в полость каркаса, состоящего из молекул другого сорта – молекул-хозяев, или в полость одной большой молекулы-хозяина. Часто между гостями и хозяевами нет каких-либо иных взаимодействий, кроме ван-дер-ваальсовых. При этом термодинамическая устойчивость таких соединений обеспечивается благоприятной геометрией расположения гостевых молекул в полостях хозяйского каркаса, вследствие чего слабые межмолекулярные взаимодействия приводят к выигрышу энергии по сравнению с энергией составляющих исходных компонентов в свободном состоянии. Процесс формирования супрамолекулярных ассоциатов называется молекулярной капсуляцией (хозяйские компоненты играют роль капсул, в которые помещают гостевые компоненты).

Согласно терминологии, принятой в супрамолекулярной химии, компоненты, образующие супрамолекулярные ассоциаты, называют молекуляр-

ным рецептором и молекулярным субстратом (по аналогии с системами, рассматриваемыми в молекулярной биологии). Субстрат является меньшим по размеру компонентом – молекулой-гостем, вступающей в связь с рецептором – молекулой-хозяином.

Образование супрамолекулярных ассоциатов происходит в результате связывания не произвольных, а строго определенных видов компонентов. Такое связывание осуществляется по механизму молекулярного распознавания, в основе которого лежит геометрическое (пространственно-конфигурационное) соответствие компонентов. Другими словами компоненты, образующие супрамолекулярный ассоциат, соединяются друг с другом селективно – при условии наличия между ними определенного сродства.

Важным этапом в становлении супрамолекулярной химии явилось открытие американским ученым Ч. Педерсеном в 1962 году нового типа соеди-

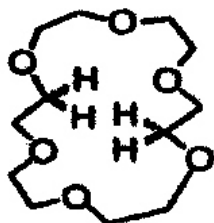


Рис. 6.8. Структура краун-эфира [3]

нений, названных им краун-эфирами (crown – корона по-английски) за особенность их структуры в виде полого внутри и подвижного кольца (макроцикла) из углеродных атомов, связанных через мостики кислородными атомами (рис. 6.8). Он обнаружил, что краун-эфиры способны избирательно связывать катионы щелочных металлов, помещая их в центр своей “короны”.

Согласно принципу геометрического соответствия, то, какой именно ион связывается данным краун-эфиром, должно зависеть от размера и формы иона (“гостя”) и полости макроцикла (“хозяина”). В настоящее время установлено, что характер связывания зависит не только от геометрических, но и от некоторых других факторов.

Открытие краун-эфиров явилось стимулом для изучения целого ряда аналогичных макроциклических соединений. В 1968 году Лен получил соединения, названные им криптандами (рис. 6.9, а), которые имели трехмерную сфероидальную полость, целиком охватывающую связанный ион, что обеспечивало образование комплексов – криптатов (рис. 6.10), более прочных по сравнению с краун-эфирами, имеющими макроциклы с плоской формой.

В начале 1980-х американский ученый Д. Крам сконструировал так называемые “молекулы-контейнеры” с заранее предорганизованной структурой – сферанды и кавитанды (рис. 6.9, б, в). Эти соединения представляют

своего рода молекулярные чаши, стенки которых выложены ароматическими ядрами, а углубления, куда попадает инородная частица, – кислородными атомами. Благодаря такой объемной структуре полученные соединения образуют гораздо более устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, чем краун-эфиры и криптанды. В полость соединений могут попадать и прочно там удерживаться также небольшие нейтральные молекулы – CH_3CN , SO_2 и т.п.

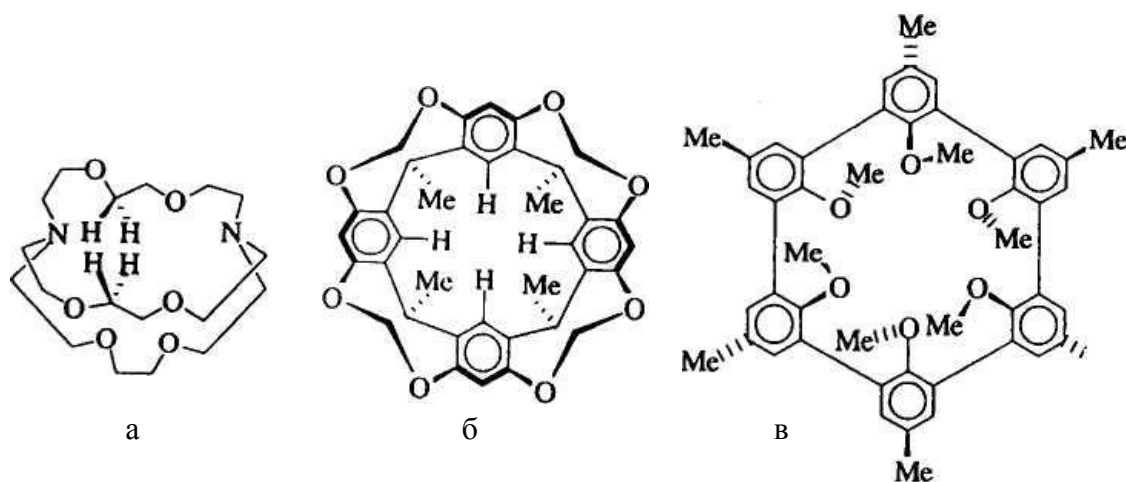


Рис. 6.9. Структуры криптанда (а), кавитанда (б) и сферанда (в) [3]

Конфигурация краун-эфиров, которая в общем случае может быть произвольной в свободном состоянии, благодаря высокой гибкости способна адаптироваться к внешним условиям, в частности, принимать определенную форму в виде короны после вхождения катиона металла в полость макроцикла. В отличие от краун-эфиров такие макроциклические соединения, как природные порфирины

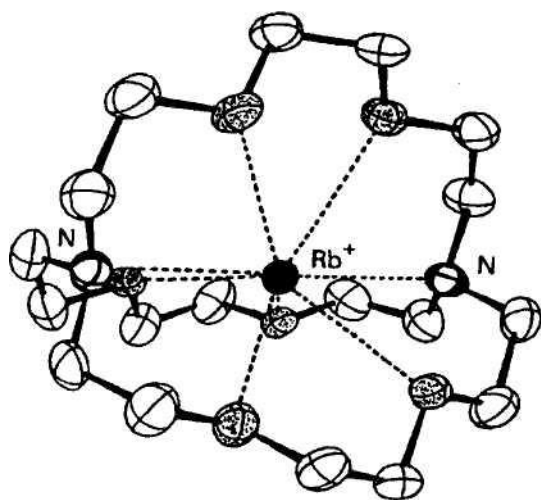


Рис. 6.10. Структура криптата рубидия [3]

соединения, как природные порфирины (пигменты, входящие в состав белков, например, хлорофиллов, в виде комплекса с ионами металлов), а также их синтетические аналоги – фталоцианины обладают жесткой конструкцией. Разработан подход к модифицированию свойств краун-эфиров, в соответствии с которым производится фиксация с помощью периферийных заместителей тех конфигураций краун-эфиров, которые наиболее подготовлены к селективному взаимодействию с заданным

катионом металла. Такая предварительная организация конфигурации краун-эфиров позволяет их использовать для связывания требуемых катионов металлов. Вместе с тем жесткое закрепление конфигурации краун-эфиров лишает их присущей им гибкости. Поэтому при подборе периферийных заместителей необходимо обеспечивать баланс между жесткостью и гибкостью модифицируемых конфигураций. Разработанные принципы молекулярного стереодизайна краун-соединений позволяют проводить целенаправленный поиск высокоселективных экстракционных систем для разделения изотопов. В частности, известны основанные на этих принципах технологии разделения изотопов лития, магния, кальция, калия, бора [5].

Широким спектром свойств обладают соединения включения на основе фталоцианина – краунфталоцианиты [5]. Такие соединения благодаря специфическому электронному строению их ароматической системы проявляют высокую химическую и термическую стабильность, уникальные электрические, оптические и фотохимические свойства, что создает предпосылки для их широкого применения в качестве полупроводников, катализаторов, сенсоров, пигментов, биологически активных соединений. Для практического использования краунфталоцианитов часто важнейшее значение имеет форма, в которой они находятся в растворах. В частности, для успешного их применения в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии рака предпочтительно, чтобы эти соединения находились в растворе в виде мономеров. Наоборот, для синтеза жидких кристаллов необходимо, чтобы они в растворах выстраивались в определенные группы.

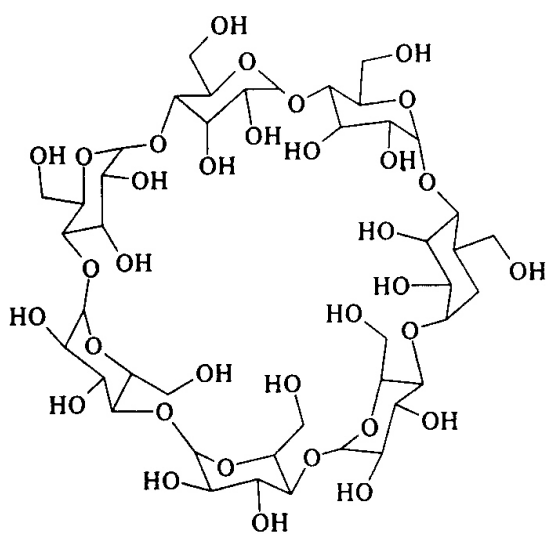


Рис. 6.11. Структура β -циклодекстрина [6]

Весьма перспективными в практическом отношении являются соединения включения на основе циклодекстринов – разновидности углеводов типа олигосахаридов. Молекулы циклодекстринов имеют форму полого усеченного конуса, в котором по окружности нижнего и верхнего основания расположены гидроксильные группы (ОН-группы). Известны различные виды циклодекстринов, состоящие из 6, 7 или 8 взаимо-

связанных звеньев глюкозы – соответственно α -, β - и γ -циклодекстрины. Из них наиболее широкое применение получил β -циклодекстрин (рис. 6.11), что объясняется его доступностью (α - и γ - циклодекстрины в настоящее время довольно дороги). Благодаря тому, что молекулы циклодекстрины способны образовывать прочные комплексы с большим количеством “гостей” различных типов, их можно использовать в качестве строительных блоков при создании разнообразных наноструктур. Особенно эффективно включение в молекулу циклодекстрина молекул лекарственных веществ. Это приводит к значительному улучшению свойств лекарств: повышению стабильности, снижению летучести, увеличению растворимости и биодоступности.

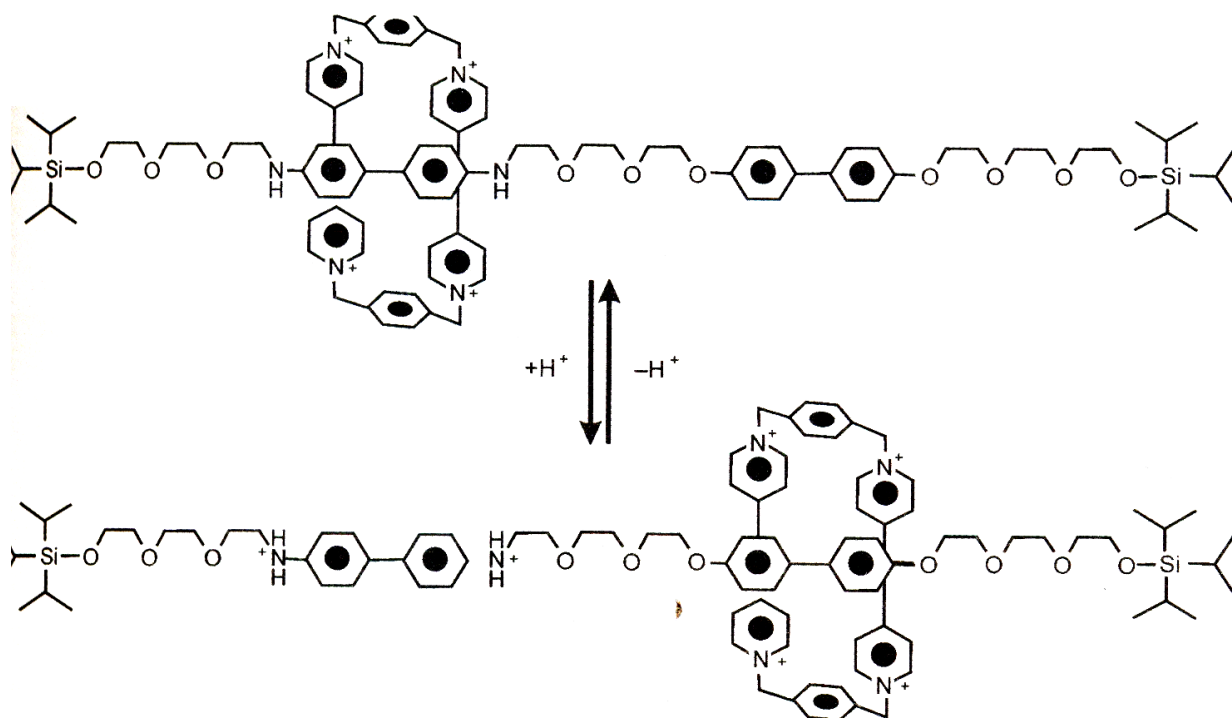


Рис. 6.12. Структура молекулярного переключателя - ротоксана [3]

Используя принципы супрамолекулярного синтеза, можно создавать переключающиеся молекулярные ансамбли, изменяющие свою пространственную структуру в зависимости от действия таких внешних факторов, как кислотность (pH) среды или ее электрохимический потенциал [3]. Примером может служить ротаксан – структура, состоящая из длинной полиэфирной цепочки, которая “продета” через цикл, построенный из двух остатков дипиридила, соединенных циклофановыми мостиками (рис. 12). Чтобы цикл не соскочил с цепочки, ее концы снабжены объемными группами – триизопропил-силильными заместителями. В полиэфирную цепочку включены два типа молекулярных фрагментов – остатки 4,4'-диаминодифенила и 4,4'-

дигидроксиди-фенила. Цикл обладает электроноакцепторными свойствами, в то время как фрагменты каждого типа могут обладать попеременно как электроноакцепторными, так электронодонорными свойствами – в зависимости от внешних факторов. При этом реализуются две конфигурации, находящиеся в состоянии подвижного равновесия: при смене внешних факторов цикл электростатически закрепляется то на одном, то на другом фрагменте. Таким образом, данная молекулярная структура работает как переключатель.

Наборы таких молекулярных переключателей, расположенных между металлическими электродами, образуют эффективный логический вентиль, рабочая характеристика которого показан на рис. 6.13. Первоначально, когда

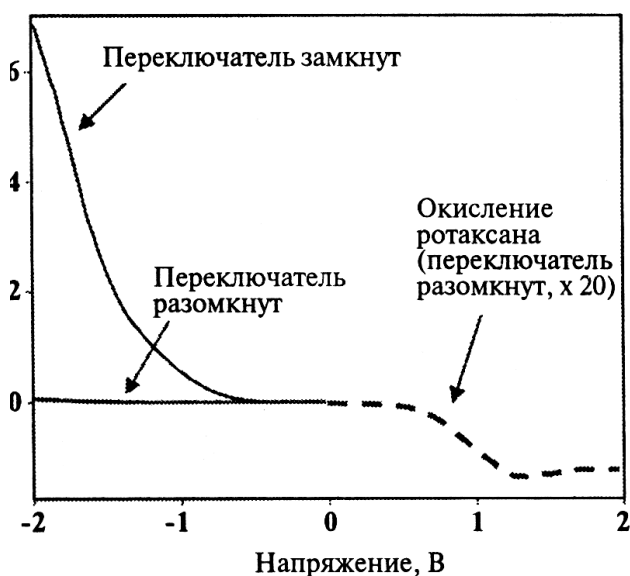


Рис. 6.13. Вольт-амперная характеристика набора молекулярных переключателей в состояниях “включено” и “выключено” [7]

молекулярный переключатели замкнуты, отрицательное напряжение (приложенное поперек молекул) создает сравнительно большой ток, который возрастает экспоненциально с увеличением приложенного напряжения. Этот участок вольт-амперной характеристики обладает высокой воспроизводимостью до тех пор, пока напряжение поперек молекулы не превысит значение +1В. При таком напряжении происходит необратимое окисление переключателей, после чего приложение отрицательного напряжения при-

водит к протеканию малого тока, что соответствует разомкнутому состоянию переключателя.

6.2. Биомолекулы

Биомолекулы, представляющие собой сложные молекулы биологической природы. Они составляют биологические клетки – элементарные живые системы, являющиеся основой структуры и жизнедеятельности животных и растений. Клетки существуют как самостоятельные организмы (бактерии), так и в составе многоклеточных организмов.

Главными компонентами клетки являются оболочка и цитоплазма, включающая ядро и различные органоиды.

Оболочки подразделяются на плазматические (клеточные мембраны) и наружные. Плазматическая оболочка характеризуется наличием мельчайших пор, через которые клетка осуществляет обменные процессы с окружающей средой. Эта оболочка является полупроницаемой, т.е. способной пропускать только определенные вещества (как растворимые, так и нерастворимые). Наружная оболочка служит для укрепления плазматической оболочки, выполняет защитную функцию.

Цитоплазма представляет собой коллоидную систему. В ней содержится ядро, состоящее из особого вещества – хроматина, которое при делении клетки распадается на отдельные фрагменты – хромосомы. В ядре имеется одно или два ядрышка, в которых происходит формирование рибосом.

Органоиды подразделяются на общие и специальные. Общие органоиды имеются у всех видов клеток. К ним относятся:

- клеточный центр – играет важную роль при делении ядра;
- эндоплазматическая сеть – выполняет различные функции в обменных процессах;
- рибосомы – обеспечивают синтез белков;
- лизосомы – обеспечивают переваривание поступающих в клетку веществ, расщепление белков, полисахаридов и нуклеиновых кислот;
- митохондрии – обеспечивают синтез аденозинтрифосфорной кислоты;
- комплекс Гольджи – выполняет роль накопителя продуктов деятельности клетки и поступающих в клетку веществ;
- пластиды – участвуют в обмене веществ в растительных клетках;
- вакуоли – полости, наполненные жидкостью – клеточным соком, в котором растворяются органические и минеральные вещества.

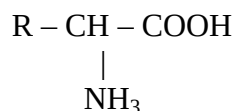
Специальные органоиды характерны для некоторых специализированных клеток и обеспечивают выполнение клетками некоторых специальных функций (движение, сокращение, возбуждение).

Клетки имеют сложный химический состав. Они содержат около 60 элементов, из которых жизненно важными являются С, О, Н, N, Сf, Mg, Р, S, Fe, причем С, О, Н, N составляют почти 98% всего состава клеток. Химические элементы входят в состав различных соединений, которые подразделяются на неорганические (вода, соли) и органические.

Особо важную роль в обеспечении жизнедеятельности клеток играют молекулы органических соединений, которые образуют биомолекулярные

структуры. К простейшим биоорганическим молекулам относятся аминокислоты, нуклеотиды и углеводы (сахара). Они являются строительными кирпичиками почти всех биомолекулярных структур.

Аминокислоты образуются из органических кислот путем замещения атома водорода аминогруппой NH_2 . Кроме аминогруппы, в состав аминокислот входит карбоксильная группа COOH . Аминокислоты различаются своим радикалом R и имеют следующую общую формулу:



Нуклеотиды представляют собой химические соединения, состоящие из углевода, азотистого основания и фосфорной кислоты.

Углеводы – это органические соединения, состоящие из углерода, водорода и кислорода. Они подразделяются на простые (моносахариды) и сложные (полисахариды). Моносахариды – это периодические биополимеры, состоящие из многократно повторяющихся одинаковых по строению мономеров – моносахаридов. Разновидностями моносахаридов являются пентозы (рибоза, дезоксирибоза) и гексозы (глюкоза, сахароза, галактоза). К наиболее важным полисахаридам относятся крахмал, гликоген и целлюлоза (клетчатка).

Более сложное строение по сравнению с аминокислотами, нуклеотидами и углеводами имеют молекулы липидов, пептидов и некоторых других органических соединений. Липиды имеют в своем составе спирты и высокомолекулярные жирные кислоты. Пептиды состоят из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью.

Наиболее сложными по строению являются молекулы нуклеиновых кислот и белков. И те, и другие подобно моносахаридам представляют собой биополимеры, но в отличие от моносахаридов они относятся к непериодическим биополимерам. Нуклеиновые кислоты подразделяются на два типа – дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые (РНК), которые различаются как по строению, так и по составу. ДНК и белки составляют основу ядерного вещества – хроматина, а РНК – основу ядрышек.

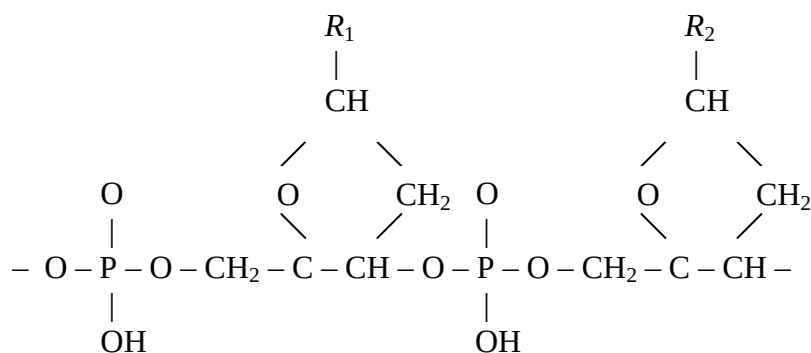
Все рассмотренные соединения участвуют в различных биохимических процессах, происходящих в клетке. В ряде случаев для протекания этих процессов требуется довольно значительная энергия, которая выделяется в результате расщепления молекул высокоэнергетического соединения, содержащегося в клетке, – аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). К числу важ-

нейших биохимических процессов относятся процессы синтеза биомолекул, которые происходят с участием биологических катализаторов – ферментов, присутствующих в клетках.

6.2.1. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты связаны с важнейшей функцией клеток – хранением и передачей информации, необходимой для воспроизведения и существования биологических систем. В их состав входят пентозные сахара (рибоза, дезоксирибоза), азотистые основания (аденин, гуанин, тимин, цитозин, урацил) и фосфорная кислота. Нуклеиновые кислоты, также как и белки, являются цепными молекулами. Они представляют собой неперiodические полимеры – полинуклеотиды, которые состоят из многократно повторяющихся неодинаковых по строению мономеров – нуклеотидов.

Хребтом цепи нуклеиновой кислоты является фосфатно-сахарная последовательность:



В ДНК сахар – это молекула дезоксирибозы, в РНК – молекула рибозы. В полинуклеотидной цепи ДНК имеется всего четыре сорта радикалов: цитозин (Ц), тимин (Т), аденин (А) и гуанин (Г). В полинуклеотидной цепи РНК цитозин заменен на близкий по строению урацил (У). Толщина полинуклеотидной цепи в среднем составляет около 0,7 нм.

Молекула ДНК является двухцепочечной: она состоит из двух спирально закрученных звеньев. Обе спирали соединены между собой основаниями посредством водородных связей (рис. 6.14).

В строении молекул ДНК соблюдается следующий порядок: водородные связи образуются только между парами А – Т и Г – Ц. Такой строго определенный принцип соответствия одного соединения другому называется комплементарностью.

Количество нуклеотидов и последовательность их расположения в полинуклеотидной цепи ДНК могут быть различными, чем обусловлена высокая видовая специфичность ДНК. Цепи ДНК являются как бы зеркальным отражением одна другой: каждый нуклеотид одной цепи дополняется (комплементируется) строго определенным нуклеотидом другой цепи. Период молекулы ДНК составляет 3,4 нм, а ее толщина – около 2 нм.

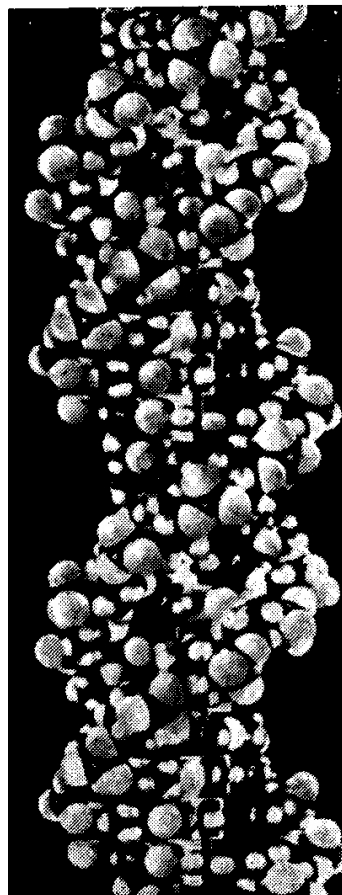
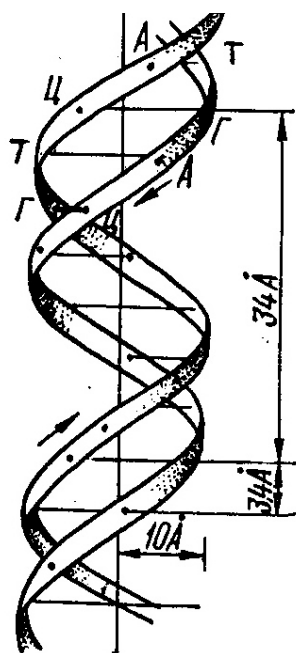


Рис. 6.14. Модель молекулы ДНК [8]

А – аденин, Т – тимин, Ц – цитозин,
Г – гуанин

Молекула РНК, которая, в отличие от ДНК, состоит только из одной полинуклеотидной цепи. Различают два вида РНК: транспортная т-РНК - активизирует аминокислоты и переносит их к месту синтеза белка, и информационная и-РНК – передает информацию о структуре белка, которую предстоит синтезировать.

Синтез молекулы ДНК представляет собой процесс ее самоудвоения (репликации), который обычно происходит при подготовке клетки к делению. Цепи ДНК, находящиеся в хромосомах, являются хранилищем генетической информации, которая записана последовательностью нуклеотидов в цепях

...АГЦАТЦЦ ГАТАЦ... цепь a ,
...ТЦГТАГГАЦТАТГ... цепь a' .

Вследствие комплементарности нуклеотидов взаимно комплементарны и обе цепи молекулы ДНК. Эта комплементарность позволяет объяснить механизм воспроизведения молекул ДНК. Согласно этому механизму молекула ДНК расплетается на одиночные цепи a и a' , к которым последовательно присоединяются свободные нуклеотиды, имеющиеся в плазме клетки, с соблюдением принципа комплементарности: к цепи a присоединяется новая антиравная ей цепь a' и, наоборот, к цепи a' присоединяется новая антиравная ей цепь a . В итоге образуются две новые молекулы a a' и $a'a$, которые в точности равны друг другу и своей предшественнице (рис. 6.15).

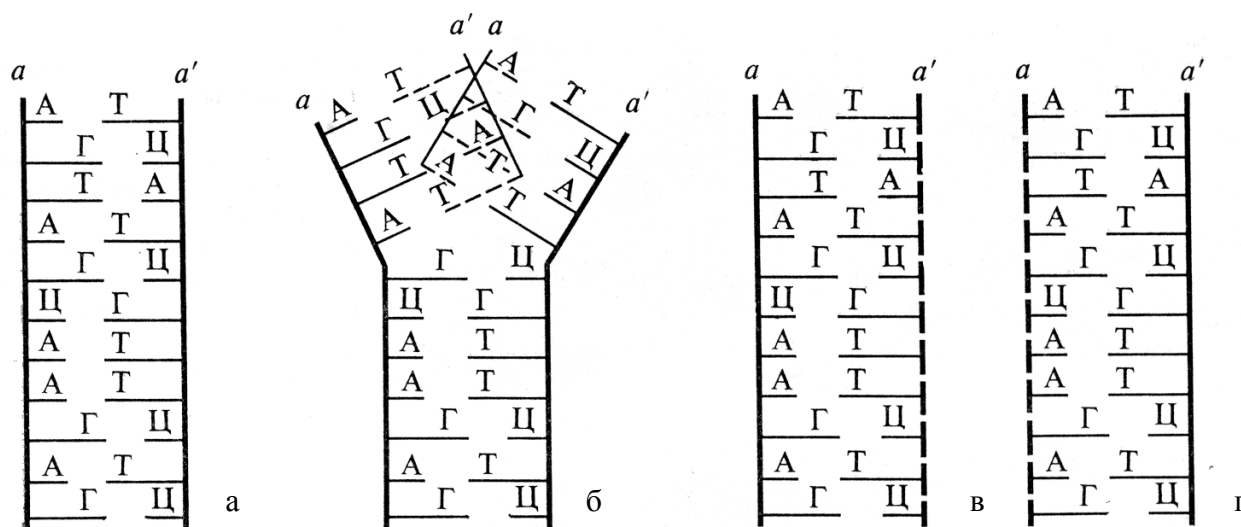


Рис. 6.15. Схема расплетения двойной цепи ДНК и образования двух новых цепей, идентичных начальной [8]

а – начало цепи, б – частичное расплетение цепи, в – две новые цепи

Подобным образом происходит синтез молекулы РНК – путем “считывания” последовательности нуклеотидов с одной из цепей ДНК. При этом в РНК тимин Т заменен на урацил У, который, также как и тимин, является комплементарным аденину А.

6.2.2. Белки

Белки играют главную роль в реализации генетической информации и катализе почти всех биохимических реакций, происходящих в клетке. На долю белков приходится подавляющая часть массы живых организмов. В частности, белки, а также липиды составляют основу плазматической оболочки.

Белки относятся к высокомолекулярным соединениям, представляющим собой цепные молекулы. Они являются неперiodическими полимерами, со-

стоящими из ряда неодинаковых по строению мономеров – аминокислот. Белки подразделяются на простые (протеины), молекулы которых состоят только из аминокислотных остатков, и сложные (протеиды), представляющие собой биологически активные комплексы белков с небелковыми веществами.

Аминокислоты, образующие структуру белков, связаны между собой пептидными связями $\text{NH} - \text{CO}$. Таким образом, молекула белка является полипептидом. Существует множество разновидностей белков, большинство которых построено из 20 основных аминокислот, различающихся своими радикалами. Радикалы одних аминокислот, например, глицина ($R = \text{H}$), аланина ($R = \text{CH}_3$) и т.п., нейтральны, гидрофобны. Радикалы других аминокислот имеют активные полярные или заряженные группы OH , NH_3 , SH и другие, например, в серине $R = \text{CH}_2\text{OH}$, аспарагине $R = \text{CH}_2\text{CONH}_2$ и т.п. Эти группы способны образовывать водородные или ионные связи, к ним легко присоединяются молекулы воды.

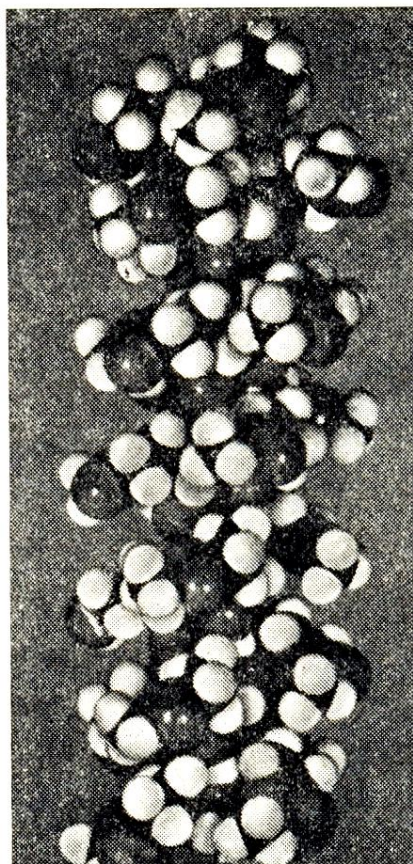


Рис. 6.16. Модель α -структуры белка [8]
(синтетический полипептид- γ -метилглюкомат)

Белки различаются по количеству и характеру расположения аминокислот в полипептидной цепочке. При этом различают четыре уровня организации молекул белков: первичный, вторичный, третичный и четвертичный.

Первичная структура представляет собой полипептидную цепь, конфигурация которой определяется последовательностью образующих ее аминокислотных остатков.

Вторичная структура подразделяется на два типа: α -конфигурацию и β -конфигурацию. Структура α -конфигурации представляет собой полипептидную цепочку, свернутую в спираль (рис. 6.16). Шаг спирали составляет около 0,5 нм, а диаметр – около 1 нм. Структура β -конфигурации образована набором полипептидных цепей, расположенных параллельно друг другу в виде слоя и сшитых водородными связями.

Полипептидная цепь является полярной: ей свойственна определенная последовательность чередования атомов при следовании вдоль нее в заданном направлении. При этом β -структура на-

зывается параллельной, если полипептидные цепи идут в одном направлении, и антипараллельной, если они идут в противоположных направлениях (рис. 6.17). Характерными параметрами β -структуры являются период полипептидной цепи (около 0,7 нм для структур обоих типов) и расстояние между цепями (около 0,5 нм и 1 нм соответственно для параллельной, и антипараллельной структур).

Вторичная структура типична для так называемых волокнистых (фибриллярных) белков. Примерами волокнистого белка с α -структурой являются кератин (белок волос, шерсти, рогов, перьев), миозин (белок мышц), эпидермин, фибриноген и др. Пример волокнистого белка с β -структурой – фиброин шелка. Волокнистой структурой обладает целлюлоза и некоторые другие полисахариды, присущие растениям, а также животным, например, хитин – вещество оболочек тела и суставов членистоногих (ракообразных, паукообразных, насекомых).

Другой, отличный от α и β , тип вторичной структуры реализуется в коллагене – белке соединительной ткани кожи, хрящей (рис. 6.18). Молекула коллагена состоит из трех слабо спирализованных полипептидных цепей, сшитых друг с другом водородными связями. Каждая цепь скручена по левому винту, а их оси – по правому. Период молекулы составляет около 2,7 нм. Сложная первичная структура коллагена (последовательность образующих цепь аминокислотных остатков, а также остатков глицина и некоторых других соединений) приводит к тому, что в волокнах этого белка существуют сверхпериоды – 8,5 и 10 нм.

Третичная структура образуется в результате пространственного свертывания полипептидной цепи, обладающей той или иной вторичной структурой. Третичная структура характерна для так называемых глобулярных белков, в которых полипептидная цепь свернута в компактную глобулу. Глобулярные белки выполняют в организмах функции транспорта малых молекул или электронов, рецепции (восприятия, например, света или других внешних воздействий), защиты (иммунные белки) и некоторые другие функции. Разновидностью глобулярных белков являются ферменты.

Глобулярные белки способны кристаллизоваться. Кристаллы белков имеют своеобразное строение: они представляют собой упорядоченную укладку молекул, в промежутках между которыми находится жидкость (вода), причем часть молекул воды прочно связана с поверхностью белковых молекул. Типичным примером глобулярного белка является миоглобин (рис. 6.19), который обеспечивает обратимое связывание молекул кислорода. В ча-

стности, он запасает кислород в мышцах. Молекулярный вес этого белка 18 000, он содержит 153 аминокислотных остатка, т.е. около 1200 атомов, не считая водородных.

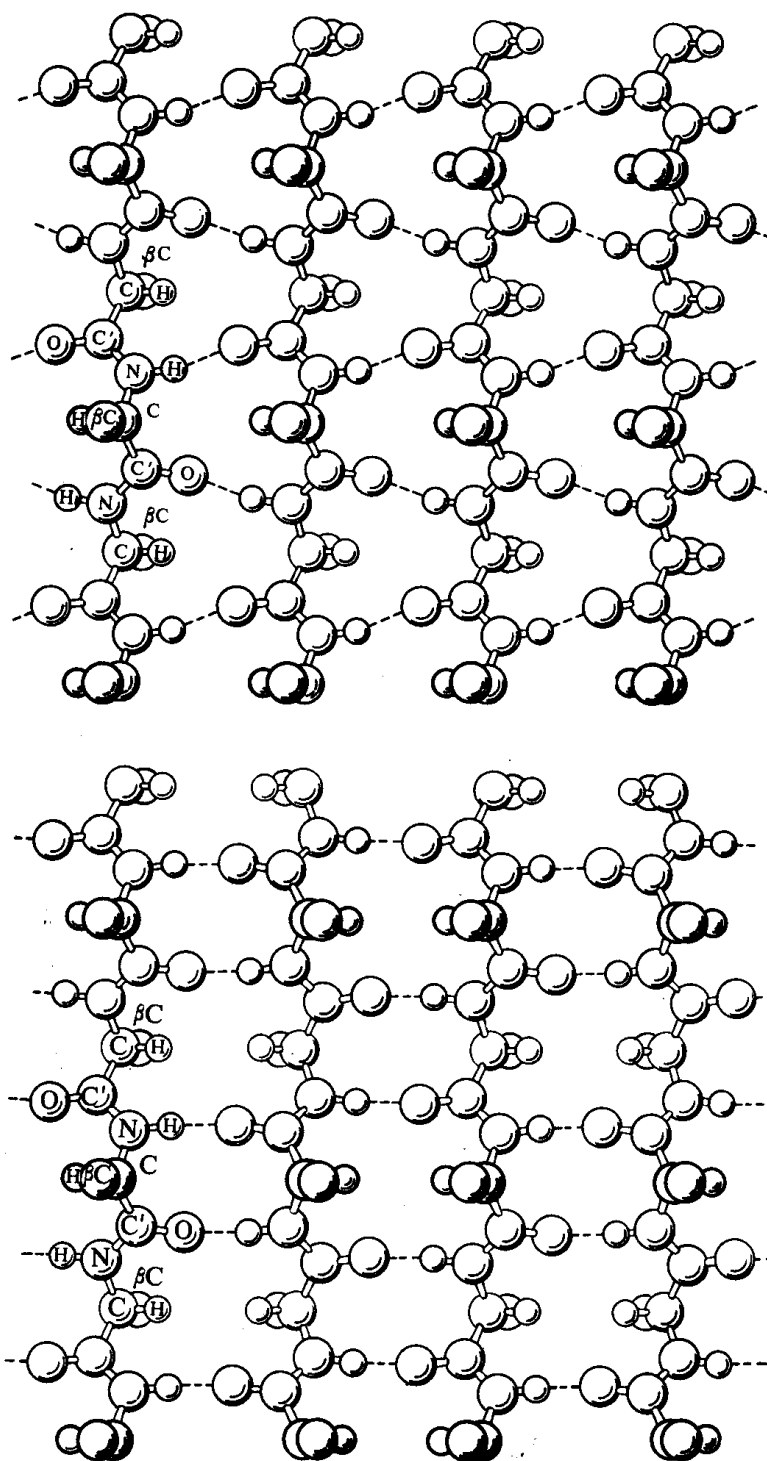


Рис. 6.17. Модели параллельной (а) и антипараллельной (б) β -структур белка [8]

Четвертичная структура представляет собой объединение ряда макромолекул, обладающих третичной структурой. Четвертичная структура характерна для многих глобулярных белков, которые построены не из одной, а из

нескольких глобул (субъединиц), соединенных между собой. Примером тому является гемоглобин, молекула которого состоит из четырех субъединиц. Гемоглобин, подобно миоглобину, обеспечивает обратимое связывание молекул кислорода. Он находится в эритроцитах крови и переносит кислород в ее токе.

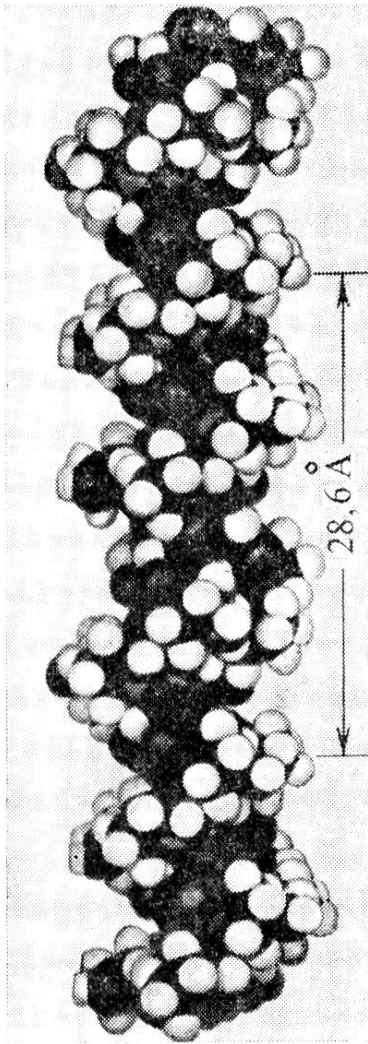


Рис. 6.18. Модель
структуры
коллагена [8]

Описание структуры биополимеров с разделением ее на первичную, вторичную, третичную и четвертичную применяют не только к белкам, но также к нуклеиновым кислотам, полисахаридам и некоторым другим классам соединений. Можно также рассматривать структуру пятого порядка организации – объединение ряда макромолекул, в том числе обладающих четвертичной структурой, в ассоциации типа вирусов, мембран и т.п.

Особый интерес представляет рассмотрение строения белковых молекул или их ассоциаций, выполняющих двигательные функции. Простейшие органы такого типа – жгутики бактерий, построенные из спиральных цепей белковых молекул. Более сложное строение имеет мышца – универсальный молекулярный двигатель живых организмов. Структурной единицей мышцы является саркомера, содержащая волокнистые молекулы актина (толщиной около 5 нм), между которыми находятся волокнистые молекулы миозина (толщиной около 10 нм) (рис. 6.20). Молекулы обоих типов расположены в строго гексагональном порядке. Процесс сокращения мышцы состоит во взаимном втягивании волокон обоих типов в промежутки между ними.

В процессе жизнедеятельности клетки происходит постоянный расход одних белков и синтез новых.

Клетки синтезируют строго определенные белки. Например, белок крови гемоглобин синтезируется клетками печени, белок миозин – мышечными клетками, инсулин – клетками поджелудочной железы. Синтез белков происходит в рибосомах.

Так как наследственные свойства клетки связаны с ДНК, то и наследственная способность к синтезу белков также связана с ДНК. За синтез каждого

конкретного вида белка отвечают отдельные участки ДНК – гены, которые содержат полную информацию о природе белка и последовательности расположения определенных аминокислот в белковых полипептидных цепях.

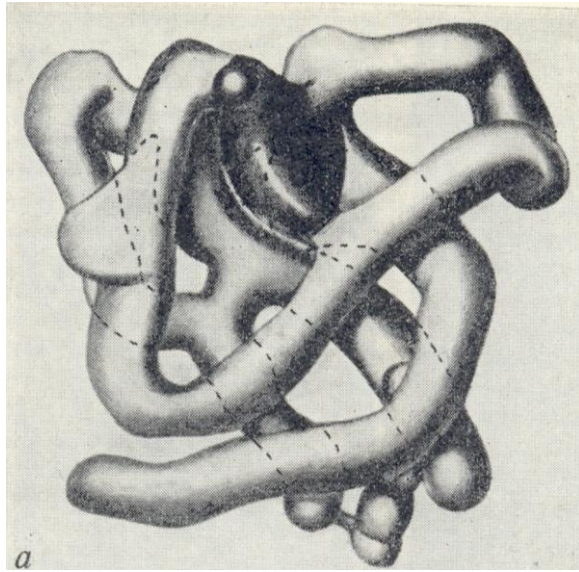


Рис. 6.19. Модель молекулы миоглобина [8]

Поскольку для контролирования последовательности расположения 20 аминокислот имеется всего лишь 4 нуклеотида (аденино, гуанин, тимин и цитозин), то каждой отдельной аминокислоте должен соответствовать не отдельный нуклеотид, а их определенная группа.

Аминокислоты кодируются триплетами, т.е. группами из трех последовательно связанных нуклеотидов в двойной спирали ДНК. При этом каждый триплет управляет включением в белок строго определенной аминокислоты. Такое соответствие определенных участков ДНК – триплетов определенным аминокислотам составляет основу системы кодирования, т.е. условной записи определенной информации. Например, триплет Т-Т-Т контролирует присоединение лизина, триплет А-А-Ц – лейцина и т. д. Триплеты отличаются не только составом нуклеотидов, но и порядком их расположения.

Аминокислоты кодируются триплетами, т.е. группами из трех последовательно связанных нуклеотидов в двойной спирали ДНК. При этом каждый триплет управляет включением в

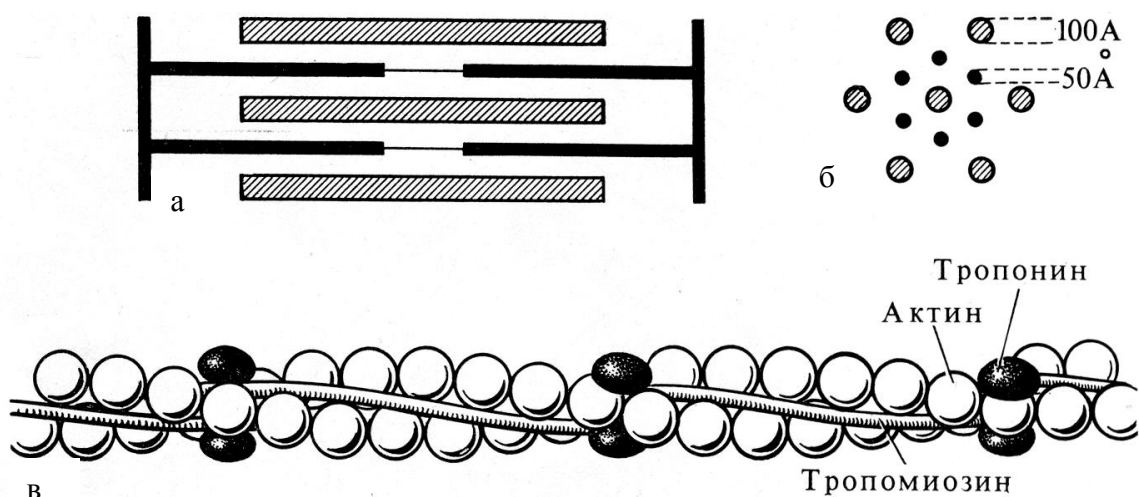


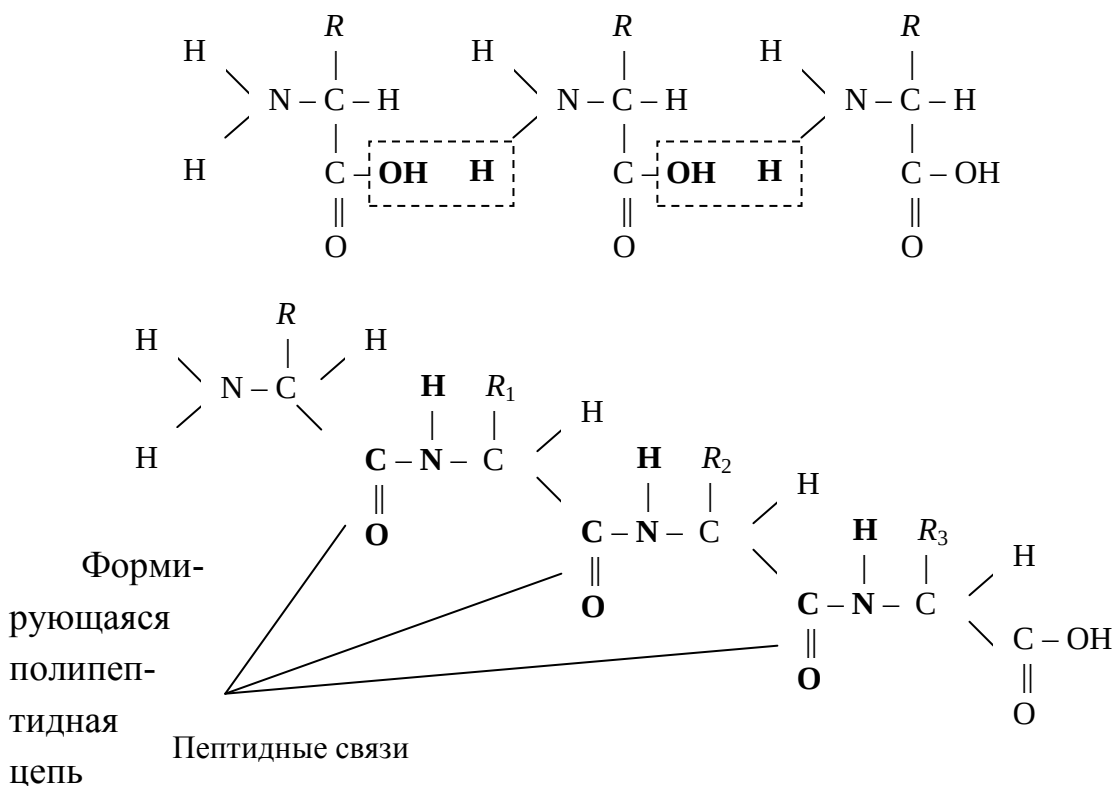
Рис. 6.20. Строение саркомеры [8]

Важно отметить, что ДНК не принимает непосредственного участия в

синтезе белков. Перенос информации от ДНК к рибосомам, где происходит синтез белков, осуществляется за счет и-РНК, которые формируются в ядрышках ядер клеток, причем синтез и-РНК идет под контролем ДНК. Как отмечалось выше, молекулы и-РНК образуются на одиночных спиральных расплетенной молекулы ДНК в строгом соответствии с принципом комплементарности. Вновь возникшая молекула и-РНК несет на себе такую же информацию о структуре белка, как соответствующая ей молекула ДНК. Другими словами, происходит переписывание (транскрипция) информации с молекул ДНК на молекулы и-РНК.

В то время как информационная и-РНК переносит к рибосоме, т.е. к месту синтеза белка информацию о структуре, транспортная т-РНК доставляет сюда же аминокислоты, которые присоединяются к одному из концов т-РНК. При этом каждому виду аминокислоты соответствует своя т-РНК.

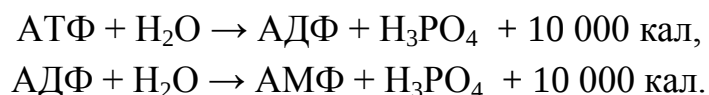
При образовании белков аминокислоты соединяются за счет пептидной связи $\text{NH} - \text{CO}$. При этом у одной молекулы аминокислоты отщепляется атом водорода от аминогруппы, а у другой – гидроксильная группа от карбоксильной. В результате образуется молекула воды, а две молекулы аминокислоты соединяются пептидной связью:



отделяется от рибосомы и претерпевает дальнейшие превращения, в частности, приобретает вторичную и третичную структуру. В результате образуется белковая молекула со всеми присущими ей физиологическими и биохимиче-

скими свойствами.

Синтез белков сопровождается затратами энергии, которая поступает за счет расщепления аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), состоящей из аденина и рибозы, к которой прикреплены три остатка фосфорной кислоты. При расщеплении молекулы АТФ образуется АДФ (аденозиндифосфорная кислота), АМФ (аденозинфосфорная кислота) и выделяется большое количество энергии (около 10 000 кал на грамм-молекулу освобождающейся фосфорной кислоты):



Синтезированные белки поступают в эндоплазматическую сеть, а по ней транспортируются к определенным участкам клетки.

6.2.3. Ферменты

Ферменты, иначе называемые энзимами, – это узкоспециализированные по своему действию вещества, которые по своей природе являются белками. Ферменты осуществляют превращения веществ в организме, направляя и регулируя тем самым его обмен веществ. Они обладают оптимальной активностью при некоторых определенных условиях.

Ферменты обеспечивают процесс ускорения биохимических реакций. В основе ферментативного катализа лежат те же закономерности, что и в основе небиологического катализа, используемого в химической промышленности. Обычно катализаторы взаимодействуют с реагентами, но в реакции не расходуются и не входят в состав образуемых продуктов. Ферментативный катализ отличается исключительно высокой эффективностью (увеличение скорости реакций в 10^{10} - 10^{13} раз), специфичностью и регулируемостью, т.е. изменением активности ферментов в зависимости от потребностей организма.

Каждый вид ферментов катализирует превращение определенных веществ, иногда лишь единственного вещества в единственном направлении. Поэтому многочисленные реакции в клетках осуществляет огромное число различных ферментов. В частности, синтез ДНК осуществляется ферментом ДНК-полимеразой. ДНК-полимераза не может начать процесс синтеза сама, ей нужна “затравка”, в качестве которой обычно используется фрагмент

РНК. В свою очередь, синтез комплементарной нити РНК на молекуле ДНК осуществляется ферментом РНК-полимеразой. РНК-полимераза не нуждается в затравке. Этот фермент синтезирует короткий фрагмент РНК – ту самую “затравку”, с которой начинается синтез ДНК

Каталитическими свойствами подобно ферментам, обладают также некоторые виды РНК. Такие РНК-катализаторы называются рибозимами.

Ферменты играют важную роль в создании биосенсоров. В общем случае биосенсор состоит из трансдьюсера (преобразователя сигнала) и иммобилизованного биологического элемента [9]. Схема действия биосенсора включает несколько стадий (рис. 6.21):

- 1) распознавание биоэлементом специфического для него вещества (субстрата) из многокомпонентной смеси;
- 2) преобразование трансдьюсером информации о протекании биохимической реакции в форму электрического или другого (например, оптического) сигнала;
- 3) преобразование электрического (или другого) сигнала в нужную форму для последующей обработки.

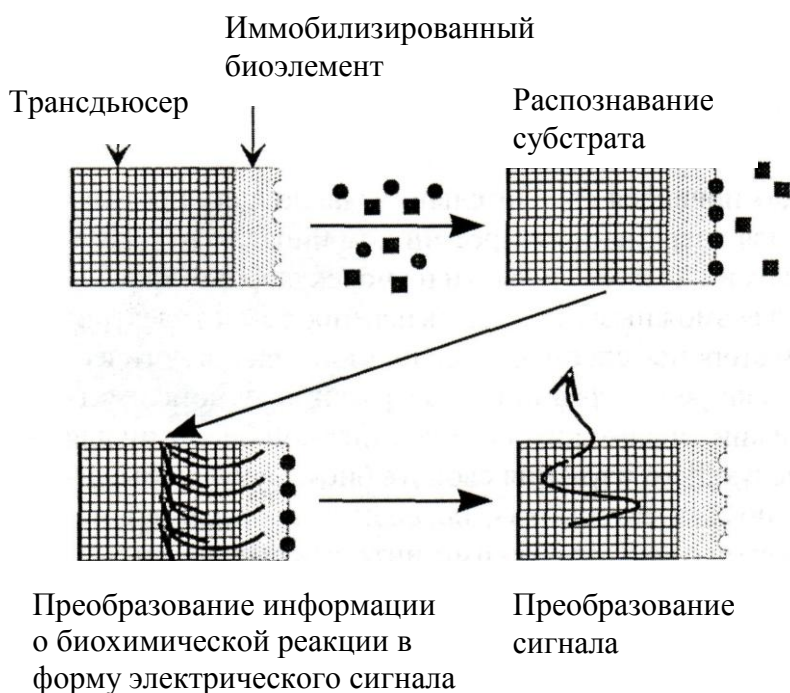


Рис. 6.21. Схема действия биосенсора [9]

Существует два вида биомолекулярного распознавания: продуктивное и непродуктивное, каждое из которых реализуется с помощью различных биоэлементов. Продуктивное биораспознавание осуществляется ферментами, которые связываются со специфическими субстратами, в результате чего

протекает химическая реакция, приводящая к образованию определенного продукта. Непродуктивное биораспознавание, отличающееся высокоизбирательным взаимодействием, осуществляется биологическими системами типа: антиген-антитело, лиганд-рецептор и комплементарные одноцепочечные олигонуклеотиды (ДНК).

Наибольшее распространение получили биосенсоры, действующие по механизму продуктивного биораспознавания, т.е. биосенсоры на основе ферментов. Среди ферментов чаще всего используются оксидазы, в частности, глюкозооксидаза. Оксидазы окисляют свой специфический субстрат кислородом воздуха. При этом кислород восстанавливается до пероксида водорода H_2O_2 , который подвергается амперометрическому детектированию.

Биосенсоры на основе ферментов легко подвергаются миниатюризации, в частности, они могут быть изготовлены в наноисполнении и, как следствие, эффективно имплантированы в живой организм для непрерывного анализа. Особенно перспективно их использовать в одном из важнейших направлений современной клинической диагностики – неинвазивной диагностике, т.е. в анализе, не предусматривающем отбора крови.

Сложность создания бионаносенсоров, действующих по принципу биораспознавания, связана с трудностью обеспечения их длительного и надежного функционирования, так как биоэлементы обычно быстро теряют способность к биораспознаванию. В связи с этим необходимо, прежде всего, научиться синтезировать молекулы, надолго сохраняющие заданные избирательность и химическое сродство.

6.2.4. Биомолекулярные комплексы

Тубулярные бионаноструктуры

В биологии довольно часто встречаются наноструктуры, имеющие тубулярную форму подобно углеродным нанотрубкам и выполняющие различные функции в высших организмах. В частности, обнаружены некоторые вирусы – неклеточные частицы размером 15-350 нм и более, содержащие нуклеиновые кислоты (ДНК или РНК), заключенные в белковую оболочку, по форме весьма близкую к углеродным нанотрубкам. Вирусы являются внутриклеточными паразитами: они, размножаясь в живых клетках, используют их ферментативный аппарат и переключают клетку на синтез зрелых вирусных частиц – вирионов.

Структуру, схожую со структурой углеродных нанотрубок, имеют также некоторые бактериофаги – вирусы бактерий, способные оказывать на них поражающее действие (бактерии – микроорганизмы, преимущественно одноклеточные, различной формы с размерами от 100 нм до нескольких десятков микрометров). В качестве примера на рис. 6.22 показана модель бактериофага фСвК, который состоит из трубки с гексагональным упорядочением белковых элементов. Эта структура закрыта полусферическими фуллереноподобными куполами.

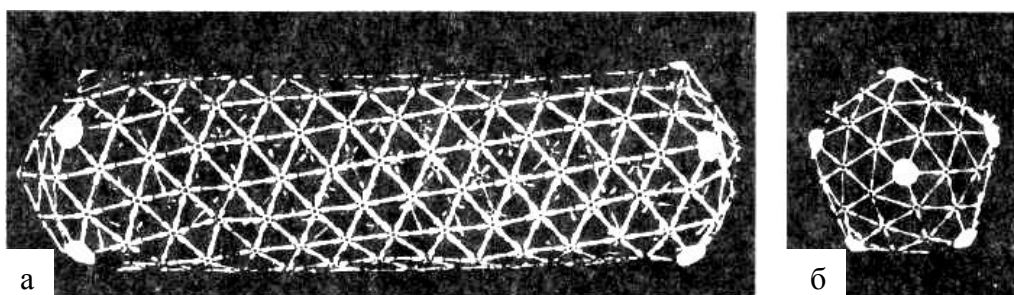


Рис. 6.22. Модель каспида бактериофага фСвК [10]

Слоистые бионаноструктуры

В живых организмах довольно широко распространена биоминерализация, в ходе которой путем самосборки формируются структурные элементы, представляющие собой многослойные нанопленки. Биоминерализация состоит во включении неорганических соединений, в частности, содержащих кальций в мягкие живые ткани для их преобразования в более твердую форму. Так, костная ткань содержит множество палочкообразных неорганических кристаллов диаметром около 5 нм и длиной от 20 до 200 нм. Примером проявления многослойных нанопленок в биологических объектах являются структурные цвета у насекомых, изменяющиеся при сжатии, высыхании или разбухании пленки. В частности, клетки чешуек некоторых бабочек имеют радужный многоцветный вид благодаря оптической интерференции в тонких многослойных пленках. Подобные пленки образуют структуру раковин моллюсков.

Самосборка слоистых бионаноструктур происходит следующим образом: сначала идет сравнительно медленное объединение двух мономеров (этап димеризации), затем образовавшийся димер начинает быстро расти путем последовательного добавления к нему других мономеров (этап полимеризации).

Принципы самосборки, имеющей место в процессах биоминерализации, лежат в основе разработки технологий получения искусственных многослойных нанопленок. Одна из возможных схем их получения показана на рис. 6.23.

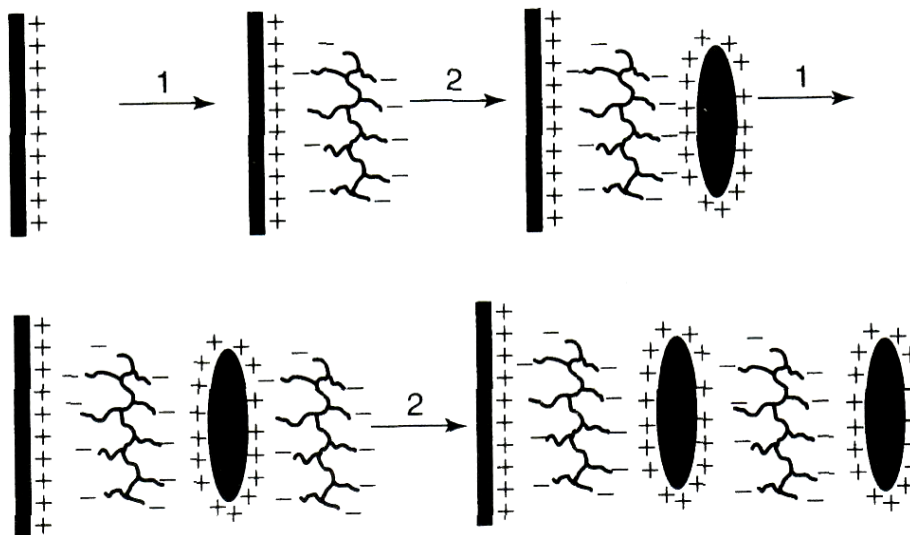


Рис. 6.23. Схема последовательной адсорбции при образовании многослойных наноструктур [2]

Слоистая структура формируется следующим образом. Положительно заряженная подложка помещается в электролит, содержащий отрицательные ионы, которые притягиваются подложкой и адсорбируются на ее поверхности, образуя тонкий слой. Затем подложка помещается в другой электролит, содержащий положительные ионы, которые адсорбируются на поверхности ранее сформированного отрицательно заряженного слоя. Процесс последовательной адсорбции слоев различного состава приводит к образованию многослойной структуры.

Гибридные бионаноструктуры

К гибридным бионаноструктурам относятся разнообразные по составу наноразмерные комплексы из двух или более компонентов, в том числе компонентов биологической природы (ДНК, белков).

Особый интерес представляют гибридные бионаноконплексы на основе ДНК. Свободные концы молекул ДНК, называемые "липкими концами", обеспечивают возможность образования разветвленных молекулярных структур путем самосборки в соответствии с характерным для ДНК принципом комплементарности. На рис. 6.24 в качестве примера показана крестообразная структура из разветвленной молекулы ДНК и схема объединения та-

ких структур в двумерную решетку. Подобным образом могут быть синтезированы и более сложные трехмерные структуры, состоящие из жестко переплетенных нитей ДНК. В молекулярных структурах такого типа имеются полости, которые могут содержать молекулы различных соединений, а также металлические наночастицы и даже нанопроволоки.

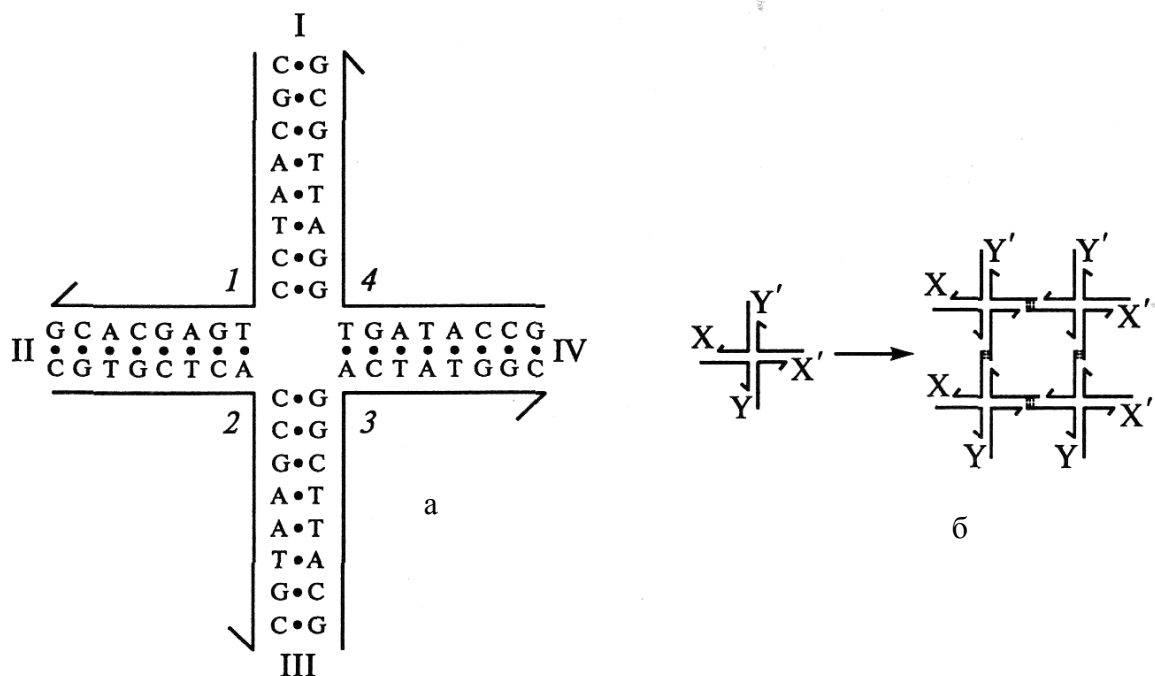


Рис. 6.24. Разветвленная молекула ДНК (а) и схема образования двумерной решетки (б) из крестообразных структур, соединенных комплементарными “липкими концами” X и Y [11]

А – аденин, С – цитозин, G – гуанин, Т – тимин. Комбинации четырех нитей ДНК (1-4) образуют четыре ответвления (I-IV). Полярность нитей указана стрелками.

Известные и иные по структуре гибридные бионаноконплексы на основе ДНК, представляющие собой ячейки, наполненные полиакриламидным гелем, в которые помещаются фрагменты молекул ДНК возбудителей различных инфекционных заболеваний. К ним добавляють фрагменты молекул ДНК исследуемых образцов, которые метяются флуоресцентной молекулой. Если эталонные и исследуемые образцы совпадают (т.е. анализируемый образец содержит ДНК, идентичную ДНК возбудителя инфекции), то флуоресцентный микроскоп регистрирует сигнал из соответствующей ячейки. В результате становится возможным определить, какая разновидность бактерии или вируса вызвала те или иные симптомы заболевания у пациента, и назначить адекватное лечение.

Характерным примером гибридных бионаноконплексов на основе белков являются иммобилизованные ферменты, т.е. такие ферменты, которые связаны с нерастворимым (полимерным) носителем и при этом сохраняют свою каталитическую активность.

Принцип иммобилизации ферментов основан на том, что часть функциональных групп белка не участвует в формировании его активного центра и может вступать в различные взаимодействия, в том числе и химические реакции, с функциональными группами полимерного модификатора. Благодаря иммобилизации ферментов можно целенаправленно изменять их свойства, повышать стабильность и долговечность ферментативных препаратов, в частности, увеличивать время их циркуляции в кровеносных сосудах. Иммобилизованные ферменты применяются для осуществления различных химических процессов, в том числе для переработки сельскохозяйственных, пищевых и бытовых отходов. Весьма перспективно создание на их основе биосенсоров. Такие ферментативные биосенсоры обеспечивают высокоточное детектирование веществ за счет специфичности их ферментативного определения.

6.4. Мицеллы и липосомы

Существует определенная группа веществ – так называемые поверхностно-активные вещества (ПАВ), молекулы которых способны концентрироваться на поверхности раздела фаз (адсорбироваться на границе масло-вода или воздух-вода) и тем самым вызвать снижение межфазного поверхностного натяжения жидкости.

Молекулы ПАВ содержат гидрофильную, притягивающуюся к воде головную группу на одном конце (функциональная группа) и гидрофобную, отталкивающуюся от воды (липофильную, притягивающуюся к жирам) хвостовую группу (углеводородный радикал) – на другом (рис. 6.25). Гидрофильная часть – полярная, липофильная – неполярная.

Молекулы ПАВ характеризуются безразмерным параметром упаковки

$$p = V_T/A_H L_T, \quad (6.1)$$

где A_H – площадь полярной головы, V_T и L_T – объем и длина углеводородного хвоста соответственно [3].

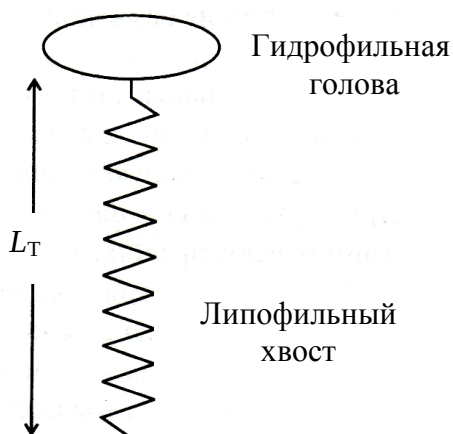


Рис. 6.25. Структура молекулы ПАВ [2]

В зависимости от значения параметра p молекулы ПАВ способны объединяться в различные виды агрегатов (табл. 6.1). При $p < 1/3$ средняя площадь сечения хвоста значительно меньше, чем головы, так что хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом $R > L_T$, окружающей капельку жира, взвешенную в водной среде. Такие агрегаты называются сферическими мицеллами. При $1/3 < p < 1/2$ образуются продолговатые или цилиндрические мицеллы. При $1/2 < p < 1$ образуются везикулы, в структуре которых присутствует

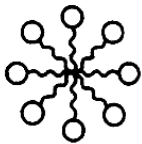
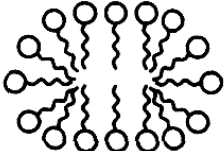
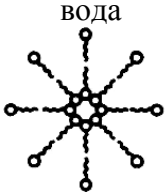
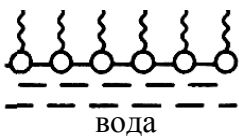
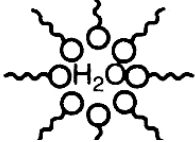
двухслойная поверхность (например, натрий ди-2-этилгексилфосфат может образовывать везикулы с $V_T \approx 0,5 \text{ нм}^3$, $L_T \approx 0,9 \text{ нм}$ и $A_H \approx 0,7 \text{ нм}^2$, что соответствует $p \approx 0,8$). При $p = 1$ средняя поперечная площадь сечения хвоста будет такой же, как площадь A_H головы, так что хвосты легко упаковываются на плоской границе раздела, либо формируют двойной слой. При $p > 1$ на поверхности шарообразной капли воды в масле образуются обращенные мицеллы, которые являются противоположностью обычным мицеллам.

Поведение молекул ПАВ в растворе зависит от их концентрации. При сравнительно малой концентрации они, распределяясь в объеме растворителя, образуют истинные растворы. И лишь при достижении некоторой критической концентрации мицеллообразования происходит образование коллоидных (мицеллярных) растворов. При этом вновь возникающие мицеллы спустя некоторое время распадаются, т.е. находятся в термодинамическом равновесии с молекулами ПАВ в растворе. Мицеллы обычно состоят из 50-100 молекул ПАВ.

Мицеллы играют большую роль в формировании эмульсий. Эмульсии термодинамически неравновесны: капельки дисперсной фазой имеют тенденцию к коагуляции и росту со временем. В присутствии ПАВ коагуляционная устойчивость эмульсий значительно повышается и они могут существовать довольно длительное время. Мицеллы также способствуют диспергированию нерастворимых органических соединений в мыльных растворах и облегчают их удаление с поверхностей. Благодаря этому мицеллярные растворы находят широкое применение в качестве эффективного моющего средства.

Таблица 6.1

Разновидности молекул ПАВ (согласно [2])

а	вода 	$p < 1/3$	Сферическая мицелла
б	вода 	$1/3 < p < 1/2$	Овальная или цилиндрическая мицелла
в	вода 	$1/2 < p < 1$	Везикула
г	воздух  вода	$p = 1$	Плоский одинарный или двойной слой
д	масло 	$p > 1$	Обращенная мицелла

Весьма интересным в практическом отношении свойством мицеллярных растворов является солюбилизация – растворение в мицеллярных растворах тех веществ, которые в данной жидкости обычно не растворяются. Например, в результате солюбилизации в водных мицеллярных растворах растворяются бензин и керосин, а также жиры, которые в чистой воде нерастворимы. Солюбилизация связана с проникновением в мицеллы веществ, называемых солюбилизатами. Благодаря эффекту солюбилизации мицеллы играют важную роль в процессе пищеварения, делая жиры растворимыми, что позволяет легче их перерабатывать и усваивать пищеварительной системой.

Разновидностью везикул являются липосомы, которые имеют вид сферических оболочек, образованных фосфолипидами биологического (растительного и животного) происхождения. Фосфолипиды – это такие липиды,

которые содержат фосфор в форме фосфорной кислоты. Главная часть фосфолипида гидрофобна, в то время как фосфатная группа гидрофильна. В процессе гидратации (при диспергировании в воде) фосфолипиды путем самосборки объединяются в однослойные липосомы, состоящие из одного двойного слоя. При этом гидрофильная часть липосом обращена наружу, т.е. во внешнюю водную среду, а гидрофобная – внутрь липидной сферы. Диаметр однослойных липосом составляет обычно 100-500 нм, а толщина двойного слоя – 5-10 нм. Возможно также формирование многослойных липосом, состоящих из ряда концентрических двойных слоев.

В полость липосомной сферы, содержащую водную фазу, могут помещаться различные вещества, в частности, лекарства, а также генетические материалы (ДНК), для которых липосомы играют роль транспортного средства, доставляющего их к клеткам организма. Это становится возможным благодаря тому, что фосфолипиды, образующие оболочку липосом, при определенных условиях способны поглощаться клетками. При этом мембрана липосом сливается с клеточной мембраной, что приводит к внутриклеточной доставке их содержимого (рис. 6.26).

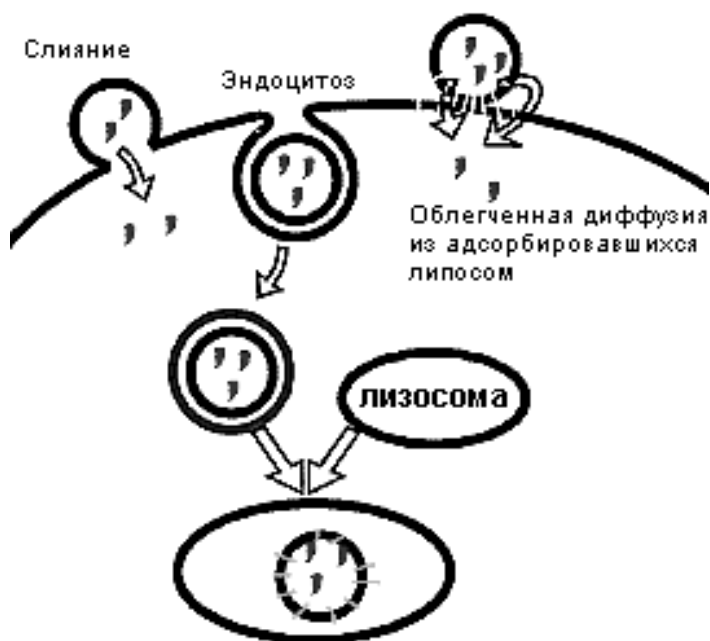


Рис. 6.26. Способы проникновения содержимого липосом в клетку [12]

Важным достоинством липосом как средства доставки лекарств является их защитная функция: вещества, заключенные в липосомы, защищены от воздействия ферментов, что увеличивает эффективность тех из них, которые подвержены биодеструкции в биологических жидкостях. Кроме того, липосомы обеспечивают постепенное высвобождение введенных в них лекарств, что увеличивает время их действия. С другой стороны, липосомы могут содержать в себе ферменты и в соответствующее время распадаться, освобождая их для выполнения своих функций, например, катализа пищеварительных процессов.

Липосомы эффективно использовать для доставки антираковых препаратов. Это обусловлено соотношением размеров липосом R и диаметра пор капилляров D , которые снабжают кровью органы и ткани и по которым вместе с кровотоком перемещаются липосомы. В нормальных органах и тканях ка-



Рис. 6.27. Прохождение липосом по кровеносным капиллярам [12]

(липосомы проникают через поры капилляров только в "горячих точках")

пилляры довольно узки ($R > D$), поэтому липосомы плохо проникают через капиллярные поры в такие органы и ткани и, как следствие, токсическое действие препарата на них уменьшается. Наоборот, в области солидных опухолей и очагов воспаления капилляры расширены ($R < D$), поэтому липосомы свободно проходят сквозь поры, концентрируясь в пораженных местах организма и, тем самым, обеспечивая целенаправленную доставку препаратов в "горячие точки" (это явление получило название пассивного нацеливания) (рис. 6.27).

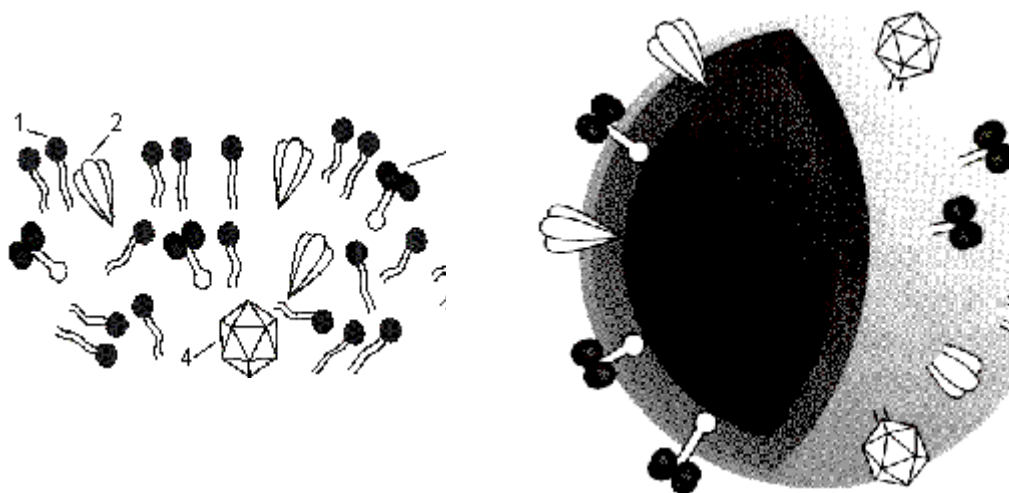


Рис. 6.28. Схема приготовления липосомальной вакцины против гепатита А [12]

Структурные компоненты: фосфолипиды (1), поверхностные белки вируса гриппа – гемагглютинин (2) и нейраминидаза (3), антиген (4)

Липосомы играют существенную роль при приготовлении вакцин – препаратов, состоящих из микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

Важной составной частью вакцин являются антигены – вещества, обладающие признаками генетической чужеродности и при введении в организм вызывающие специфический иммунный ответ. Вакцины применяются для иммунизации, т.е. для создания искусственного иммунитета. В случае применения липосомальных вакцин иммунный ответ усиливается в силу того, что антигены, ассоциированные с липосомами, попадают непосредственно в антигенпредставляющие клетки.

На рис. 6.28 в качестве примера показана структурная схема липосомальной вакцины против гепатита А. Обычно в липосому включают кроме антигена еще белки, способствующие слиянию мембран липосом и клеток. Образующиеся таким образом конструкции называют виросомами. Липосомы дают возможность довольно просто создавать вакцины многофункционального назначения, например, против нескольких штаммов гриппа, гепатита А и В, дифтерии, столбняка.

Глава 7

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

К консолидированным наноматериалам относятся компактные твердофазные материалы, которые состоят из наночастиц, имеющих фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связанных непосредственно друг с другом. Наиболее распространенная разновидность таких материалов – нанокристаллические материалы, которые обычно характеризуются высокой степенью компактности образующих их нанокристаллов. Особыми по своей структуре разновидностями консолидированных наноматериалов являются фуллериты и фотонные кристаллы. Еще одним довольно распространенным видом консолидированных наноматериалов являются нанокompозиты. Они подразделяются на слоистые нанокompозиты (сверхрешетки), состоящие из слоев различных материалов наноразмерной толщины, и матричные нанокompозиты, состоящие из твердофазной матрицы, в объеме которой распределены наночастицы. Большую группу консолидированных наноматериалов образуют нанопористые материалы, характеризующиеся наличием нанопор. В противоположность нанопористым материалам наноаэрогели содержат макропоры, которые, однако, разделены прослойками нанометровой толщины.

7.1. Нанокристаллические материалы

Нанокристаллические материалы представляют собой такие поликристаллические материалы, структурные элементы которых характеризуются наноразмерным масштабом. Основными элементами структуры любого поликристаллического материала являются кристаллические зерна (кристаллиты) и межзеренные (межкристаллитные) границы, так что в целом структура материала определяется структурой зерен и межзеренных границ, а также объемным соотношением тех и других. Переход от макрокристаллических, т.е. крупнозернистых материалов к нанокристаллическим характеризуется понижением доли зерен и, соответственно, повышением доли межзеренных границ в объеме материала. Вместе с тем происходит изменение структурных характеристик как зерен, так и межзеренных границ.

Впервые концепция нанокристаллических материалов была сформули-

рована в 1981 году Г. Глейтером применительно к металлическим материалам (им же был впервые введен термин “нанокристаллические материалы”). Согласно этой концепции межзеренные границы играют особую роль в структуре нанокристаллических материалов как ключевой фактор, позволяющий существенно изменять свойства материалов.

Для более наглядного рассмотрения особенностей перехода от крупнокристаллических материалов к нанокристаллическим представим условно поликристаллическую структуру в виде многослойной кирпичной кладки, где роль зерен играют кирпичи, а роль межзеренных границ – цементные прослойки. Будем уменьшать размер зерен, предполагая, что они выполнены в форме куба с длиной ребра R . Будем также считать, что толщина межзеренных границ остается неизменной, равной h . Тогда доля этих границ γ в объеме материала будет расти по мере уменьшения R по закону

$$\gamma = 1 - (1 + h/R)^{-3}. \quad (7.1)$$

Из (7.1) следует, что для $h = 1$ нм значение γ составляет около 3% при $R = 100$ нм, 25% при $R = 10$ нм и 43% при $R = 5$ нм (зависимость $\gamma(R)$ для $h = 1$ нм представлена графически на рис. 7.1).

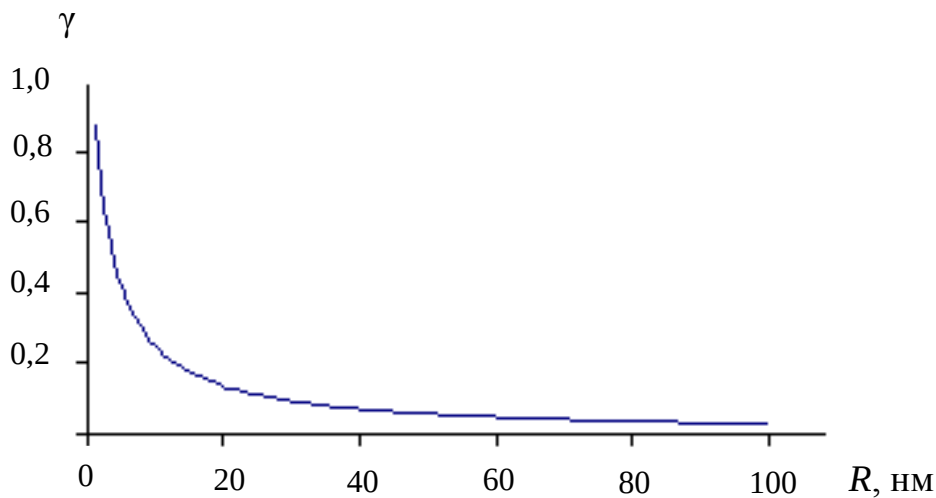


Рис. 7.1. Зависимость доли межзеренных границ γ в объеме нанокристаллического материала от размеров зерен R

Рост объемной доли межзеренных границ с уменьшением размеров зерен является одной из важнейших причин установления неравновесного состояния нанокристаллических материалов за счет повышения избыточной поверхностной энергии.

Зерна в поликристаллических материалах характеризуются упорядоченной кристаллической структурой, т.е. являются монокристаллами. В случае поликристаллического материала, состоящего из атомов одного сорта, все зерна одинаковы по кристаллической структуре и отличаются друг от друга своими размерами, степенью дефектности и кристаллографической ориентацией. В нанокристаллических материалах зерна имеют размеры менее 100 нм (обычно 5-20 нм). Для сравнения в крупнозернистых металлах размеры зерен могут варьироваться в пределах от 100 нм до 1 мм и выше. Ширина межзеренных границ составляет обычно 0,4-1,0 нм. Атомы, принадлежащие этим границам, имеют менее упорядоченное расположение, меньшие координационные числа, чем атомы в зернах. Структура границ определяется взаимной ориентацией соседних зерен. Разная ориентация зерен нередко приводит к понижению плотности вещества в границах, что, в частности, проявляется в образовании вакансионных скоплений (напор) между зернами, особенно в тройных стыках зерен. Рентгено- и нейтронографические исследования нанокристаллических материалов показывают, что плотность межзеренных границ может быть значительно меньше плотности зерен (на 20-40%) [1]. Снижение плотности межзеренных границ и наличие пористости в целом ти-

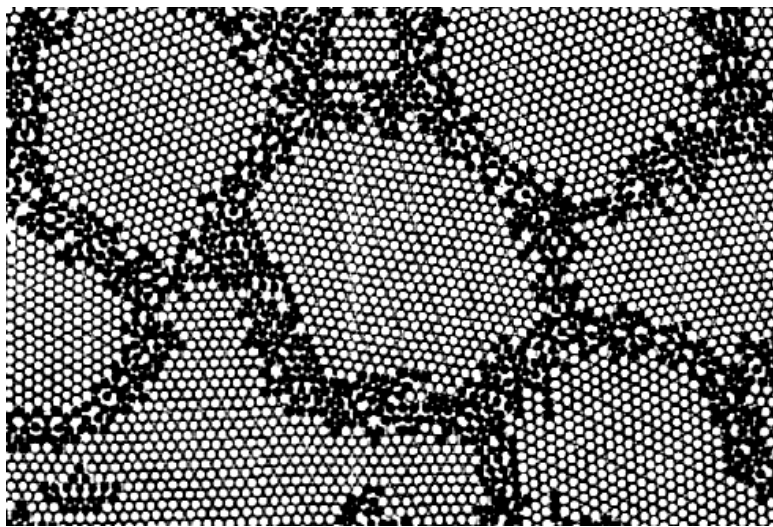


Рис. 7.2. Двумерная модель атомной структуры нанокристаллического материала [1]

○ — атомы зерен, ● — атомы межзеренных границ

пичны для нанокристаллических материалов, получаемых компактированием нанопорошков. Характер дефектной структуры межзеренных границ зависит от условий получения материала. Например, в металлах, получаемых кристаллизацией расплава, на границах зерен обычно скапливаются примеси, загрязнения, растворенные в расплаве газы.

В конце 1980-х годов Г. Глейтер предложил модель газоподобной структуры межзеренных границ нанокристаллических материалов, предполагая, что эта структура характеризуется произвольным расположением атомов и отсутствием не только дальнего, но и ближнего порядка (рис. 7.2).

В ряде последующих исследований было установлено, что модель газоподобной структуры не соответствует реальному строению границ раздела в нанокристаллических материалах. Как оказалось, степень порядка в расположении атомов в границах раздела значительно выше, чем предполагалось ранее, т.е. нанокристаллические материалы по структуре границ раздела довольно близки к обычным макрокристаллическим материалам. В настоящее время в теории нанокристаллических материалов доминирующим является представление о неравновесных границах раздела, обладающих повышенной энергией из-за наличия дислокаций непосредственно в границах раздела. Эти представления согласуются с классической моделью структуры межзеренных границ, в соответствии с которой границы между соседними зернами (обычно с малым углом разориентировки) состоят из совокупности краевых дислокаций [2, 3]. На рис. 7.3 представлена простейшая дислокационная модель симметричной (согласованной) границы двух зерен. Через грани AB и BC в зазор между зернами входит больше атомных плоскостей, чем их выходит через грани DE и EF . Торцы каждой оборванной атомной плоскости образуют краевую дислокацию, так что вся граница зерен представляет собой ряд краевых дислокаций (значки $\perp$ на рис. 7.3 обозначают местоположение торцов оборванных атомных плоскостей, т.е. дислокационных линий, которые проходят перпендикулярно плоскости рисунка).

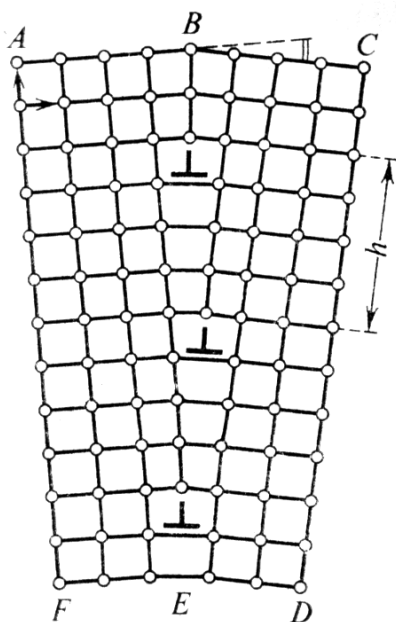


Рис. 7.3. Дислокационная структура симметричной межзеренной границы [3]

h – расстояние между дислокациями в границе

Каждая дислокация окружена собственным полем напряжений, что является следствием упругого искажения кристаллической решетки вокруг дислокации (мерой этого искажения служит вектор Бюргерса, который получается, если обойти замкнутый контур в идеальном кристалле, переходя от узла к узлу, а затем этот же путь повторить в реальном кристалле, заключив дислокацию внутрь контура; у краевой дислокации вектор Бюргерса равен межатомному расстоянию (периоду решетки) и перпендикулярен дислокационной линии). Соответственно, энергия границ

зерен складывается из упругой энергии напряжений вокруг дислокаций, составляющих границу. В случае симметричной межзеренной границы напряжения, вызываемые отдельными дислокациями, накладываются друг на друга таким образом, что суммарные напряжения быстро затухают, не вызывая сколь бы то ни было существенных напряжений взаимодействия зерен, разделяемых этой границей. Иная картина имеет место в случае, когда граница между зернами несимметрична, то напряжения взаимодействия зерен могут быть весьма значительными. При этом обрывающиеся атомные плоскости будут в неодинаковом количестве проходить через грани каждого из двух зерен смежных зерен, так что в результате одно зерно окажется сжатым, а другое – растянутым (рис. 7.4).

Учет дислокационного строения границ зерен позволяет объяснить ряд специфических свойств нанокристаллических материалов, которые характеризуются не только сильно развитыми межзеренными границами, но и повышенной плотностью в них дислокаций, которая определяется как суммарная длина всех линий дислокаций, пересекающих в кристалле площадку единичной площади (в наиболее совершенных монокристаллах плотность дислокаций составляет около 10^4 см^{-2} , в зернах недеформированных макрокристаллических металлов – около 10^8 см^{-2}).

Повышение плотности дислокаций в межзеренных границах наноматериалов связано с эффектом выдавливания дислокаций из объема нанокластеров на поверхность, что связано со стремлением нанокластеров перейти в энергетически более выгодное, ненапряженное состояние. Выходу дислокаций на поверхность нанокластеров пре-

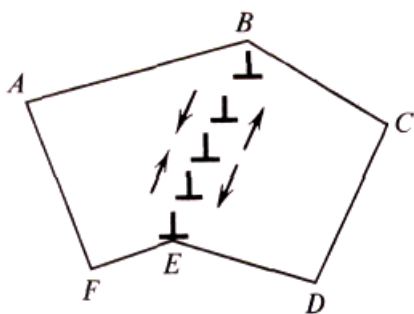


Рис. 7.4. Схема образования напряжений в несимметричной межзеренной границе [3]

пятствуют силы трения в кристаллической решетке. Существует некоторый критический размер нанокластеров R^* , которым определяется степень устойчивости в них дислокаций: в нанокластерах с размером менее R^* (обычно менее 10-20 нм) вероятность существования дислокаций мала, наоборот, в нанокластерах с размером более R^* может содержаться довольно большое число дислокаций [4, 5].

Особенности структуры нанокристаллических материалов оказывают существенное влияние на их механические свойства. В частности, эти материалы при определенных условиях могут обладать сверхтвёрдостью и сверх-

пластичностью [1, 4, 5]. Благодаря своим необычным механическим свойствам они находят эффективное применение в качестве конструкционных материалов.

Структурные особенности нанокристаллических материалов находят свое отражение и в магнитных свойствах этих материалов, в частности, в способности материалов намагничиваться во внешнем магнитном поле [1, 4, 5]. Необычный характер намагничивания нанокристаллических ферромагнетиков проявляется в аномальных значениях параметров намагничивания. В магнитомягких нанокристаллических материалах при размерах зерен обычно менее 20 нм наблюдается значительное уменьшение коэрцитивной силы H_C и магнитной индукции насыщения B_s , благодаря чему такие материалы оказываются перспективными для изготовления миниатюрных трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания, а также устройств магнитной записи и воспроизведения. Характерный представитель таких материалов – нанокристаллический сплав Finemet на основе Fe, Si и B с добавками Nb и Cu [5]. В свою очередь, в магнитотвердых нанокристаллических материалах при размерах зерен также обычно менее 20 нм наблюдается значительное увеличение параметров H_C и B_s , что делает их для изготовления миниатюрных постоянных магнитов. Примером тому являются нанокристаллические сплавы на основе систем Fe – Nd – B – Si, Fe – Nd – B и Fe – Sm – N [5]. Считается, что особый характер намагничивания нанокристаллических материалов обусловлен состоянием поверхности и формой нанозерен, а также взаимодействиями между ними. В частности, предполагается, что повышенная коэрцитивная сила нанокристаллических металлов связана с напряжениями и дефектами на межкластерных границах, а также однодоменным состоянием нанокристаллитов [4].

Существуют различные технологии получения нанокристаллических материалов. Объемные образцы нанокристаллических материалов наиболее эффективно получать, используя технологию компактирования кристаллических нанопорошков и технологию интенсивного пластического деформирования. Кроме того, нанокристаллическая структура может быть сформирована и с использованием технологии кристаллизации из аморфного состояния.

Технология компактирования нанопорошков включает две основные операции: прессование нанопорошков и последующее спекание полученных прессовок. Компактированию подвергаются нанопорошки металлов и керамики, которые обычно имеют средние размеры от 1-2 нм до 80-100 нм – в зависимости от способа синтеза. Обычно обработка осуществляется в атмосфе-

ре инертного газа или в вакууме.

Образцы, полученные компактированием нанопорошков, являются пористыми. Снижение пористости может быть обеспечено за счет повышения уплотняемости нанопорошков, которая оценивается их способностью уменьшать занимаемый объем под воздействием давления. Уплотняемость нанопорошков тем выше, чем выше их дисперсности, т.е. чем меньше размеры составляющих их наночастиц. С другой стороны, с повышением дисперсности уменьшается прессуемость нанопорошков, которая оценивается их способностью образовывать под воздействием давления тело с заданными размерами, формой и плотностью. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, величина которых возрастает с уменьшением размера наночастиц.

При реализации этой технологии необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания. Причиной укрупнения зерен является рекристаллизация, заключающаяся в переносе вещества при общей границе с частицы меньшего размера на частицу большего размера, который происходит путем перемещения атомов через межчастичные границы в сторону частиц с меньшей свободной энергией. С ростом межчастичных контактов границы получают возможность более активно передвигаться (прорасти) из одной частицы в другую. Такая межчастичная рекристаллизация в значительной мере зависит от размера частиц нанопорошка, так как с его уменьшением также уменьшается размер пор в порошковом теле и вместе с тем увеличивается их тормозящее действие на движение межчастичных границ.

Для снижения пористости и предотвращения нежелательного укрупнения зерен необходимо обеспечивать высокую плотность прессовок, что позволяет проводить их спекание при относительно низкой температуре $T < 0,5 T_m$ (T_m – температура плавления), которая еще не вызывает интенсивной рекристаллизации материала. Так, спекание порошка оксида циркония ZrO_2 с размером частиц 40-60 нм при температуре 1320 К в течение 5 часов дает возможность получить компактный оксид циркония с плотностью 99% от теоретической и средним размером зерна 85 нм [1].

Разновидностью технологии компактирования нанопорошков является горячее прессование, при котором прессование и спекание осуществляются одновременно. Так, горячим прессованием порошка нитрида титана TiN с размером частиц ~ 80 нм при температуре 1470 К и давлении прессования 4 ГПа получают компактные образцы с плотностью 98% от теоретической, однако после горячего прессования, вследствие интенсивной рекристаллиза-

ции, средний размер зерна составляет не менее 300 нм [1]. Эксперименты показывают, что максимальная плотность образцов TiN достигается при использовании наиболее мелких нанопорошков (с размерами 8-25 нм) с минимальной дисперсией размеров наночастиц.

Для компактирования нанопорошков весьма эффективно использовать методы импульсного прессования, которые имеют ряд преимуществ по сравнению со статическими методами, основанными на применении прессового оборудования преимущественно гидравлического типа. Методы импульсного прессования обеспечивают высокие скорости приложения нагрузок (5-10 м/с и выше) и, как следствие, малую продолжительность процесса уплотнения порошка (тысячные доли секунды). При этом благодаря чрезвычайно высокому давлению достигаются большие плотности прессовок (вплоть до 100%) [8]. В зависимости от вида источника энергии, обеспечивающего высокие скорости приложения нагрузок, различают взрывное, электрогидравлическое и электромагнитное прессование. Взрывное прессование основано на использовании заряда взрывчатых веществ. Процесс электрогидравлического прессования заключается в инициировании электрического разряда в жидкости, который вызывает ее быстрое испарение, сопровождающееся возникновением ударных волн. При электромагнитном прессовании используется энергия мощного импульсного магнитного поля.

Технология интенсивного пластического деформирования позволяет получать массивные образцы практически беспористых нанокристаллических материалов, чего не удастся достичь компактированием нанопорошков.

Для достижения больших деформаций материала используются различные

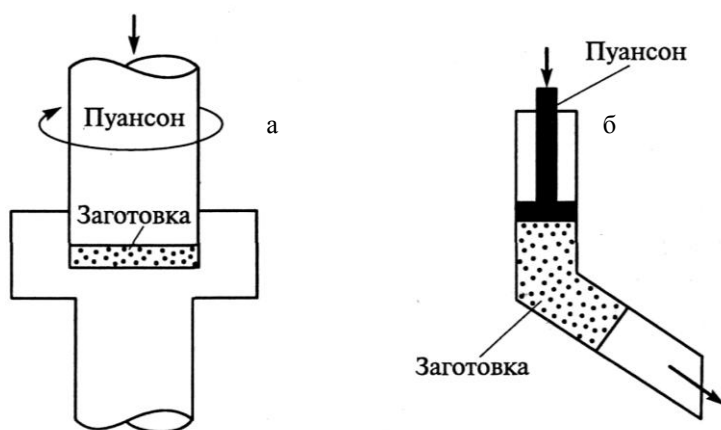


Рис. 7.5. Методы интенсивного пластического деформирования [5]

а – кручение под высоким давлением,
б – равноканальное угловое прессование

методы, среди которых наиболее распространены являются кручение под высоким квазигидростатическим давлением и равноканальное угловое прессование (рис. 7.5). В первом случае дискообразную заготовку помещают в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном. При этом степень деформирования и, следовательно,

степень измельчения зерен регулируется числом оборотов пуансона. Так, для меди, подвергнутой 2, 4 и 4 оборотам, средний размер зерна составляет приблизительно 160, 150 и 85 нм соответственно. Во втором случае стержневидная заготовка продавливается пуансоном через два канала равного поперечного сечения, пересекающихся под углом 90-150°. При этом размер зерна в результате обработки становится равным приблизительно 100 нм.

Интенсивное пластическое деформирование в основном применяется как эффективное средство модифицирования структуры металлов и сплавов. Основные закономерности структурных изменений в процессе деформирования определяются особенностями исходной структуры материала и конкретными условиями процесса деформирования. При этом в ходе деформирования происходит не только измельчение зерна, но также существенно повышается плотность дислокаций, точечных дефектов и дефектов упаковки, что в целом приводит к формированию специфической структуры материала.

Особенность технологии интенсивного пластического деформирования заключается в создании в объеме материала однородного поля сдвиговых деформаций, обеспечивающего соответственно формирование однородной нанокристаллической структуры. Традиционные технологии пластического деформации, основанные на сдвиге, такие как прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т.д., хотя позволяют достигать достаточно высокой степени деформации за счет многократной обработки, но не обеспечивают однородного распределения параметров деформированного состояния.

Технологию интенсивного пластического деформирования также можно использовать для прессования металлических порошков.

Технология кристаллизации из аморфного состояния находит применение для ограниченного круга материалов, которые могут быть получены в аморфном состоянии. Известны различные методы формирования аморфной структуры. Из них особенно эффективным является метод быстрого охлаждения расплавов, который широко применяется для получения аморфных сплавов на основе Fe, Ni, Al, Zr и некоторых других. Так, в одном из довольно распространенных вариантов этого метода осуществляется спиннингование расплава, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов путем быстрого (со скоростью не менее 10^6 К/с) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Затем аморфная лента отжигается при контролируемой температуре, в результате чего происходит кристаллизация. Для формирования нанокристаллической структуры необходимо подобрать такие режимы термической обработки, при которых воз-

никает большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов остается низкой. При определенных условиях нанокристаллическую ленту также удастся получать непосредственно в процессе спиннингования.

Обычно кристаллическая фаза образуется в виде вкраплений в аморфной матрице. Например, в результате кристаллизации аморфных алюминиевых сплавов Al-Cr-Ce-M (M-Fe, Co, Ni, Cu), с содержанием более 92% Al, образуется структура, содержащая аморфную фазу и выделившиеся в аморфной фазе икосаэдрические нанокристаллы основе Al размерами 5-12 нм [1]. Образование в аморфных сплавах кристаллической фазы приводит к существенному изменению свойств материалов. Так, аморфные сплавы $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$, подвергнутые кристаллизации, обладают очень высокой прочностью на растяжение (до 1340 МПа), близкой или превосходящей прочность специальных сталей [1].

Технология кристаллизация аморфных из аморфного состояния имеет особый практический интерес в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M-Nb, Ta, W, Mo, Zr), обладающих низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, т.е. мягких магнитных материалов.

Кроме рассмотренных выше технологий, предназначенных, прежде всего, для получения объемных образцов нанокристаллических материалов, существуют специальные технологии, позволяющие получать кристаллические нанопленки и нанопроволоки.

7.2. Фуллериты

Фуллеритами называются твердотельные структуры, образованные на основе фуллеренов. Обычно при формировании фуллеритов определяющими параметрами являются давление и температура [9]. Так, в случае формирования фуллеритов на основе фуллеренов C_{60} при давлении 1,5 ГПа уже при комнатной температуре образуются димеры $\text{C}_{60} = \text{C}_{60}$ (рис. 7.6). При возрастании температуры начинает формироваться кристаллическая решетка, структурными единицами которой являются димеры. Дальнейший рост температуры приводит к распаду димеров и формированию полимерных структур, чему также способствует повышение давления. Кроме того, полимерные структуры могут формироваться в результате фотохимических реакций и интеркаляции.

Фуллерены C_{60} , а также другие, высшие фуллерены (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} ,

C_{82} и т.д.) конденсируются в кристаллы, относящиеся к типу молекулярных. Кристаллы такого типа имеются у большинства органических соединений и характеризуются небольшой энергией взаимодействия молекул. Это обусловлено тем, что связь между ними осуществляется сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Существенное отличие кристаллов фуллеренов от молекулярных кристаллов многих органических веществ состоит в том, что у них не удастся наблюдать жидкую фазу. Предполагается, что это связано с тем, что температура перехода в жидкое состояние, которая приписывается фуллеритам (1200К для фуллерита на основе C_{60}), уже превышает то ее значение, при котором наступает заметная деструкция углеродного каркаса фуллеренов, в ходе которой сферические структуры фуллеритов преобразуются в фрагменты плоских листов графита [10]. Принадлежность фуллеритов к кристаллам молекулярного типа позволяет рассматривать образующие их фуллерены подобно молекулам.

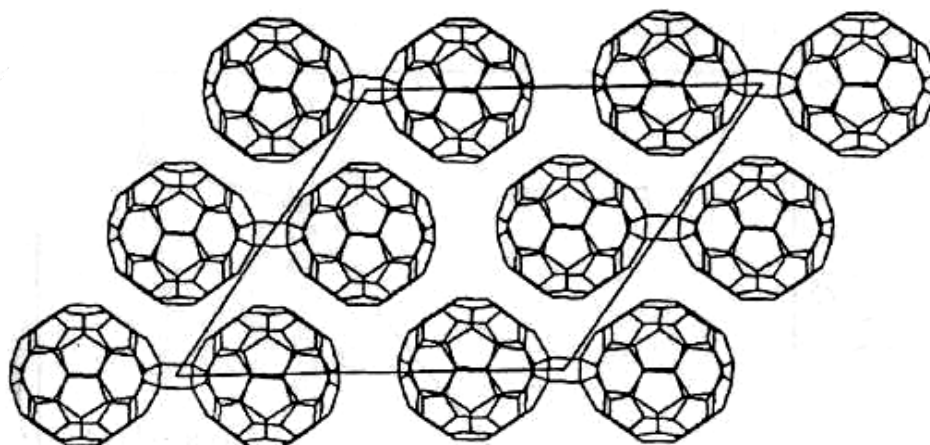


Рис. 7.6. Димеры фуллеренов $C_{60} = C_{60}$ [9]

Отличительным свойством фуллеритов является ориентационная разупорядоченность, связанная со способностью фуллеренов легко менять при тепловом движении относительную пространственную ориентацию даже в условиях кристаллического окружения, т.е. совершать так называемые ориентационные фазовые переходы. Такая способность фуллеренов обусловлена их высокосимметричной, почти сферической формой. Смена ориентации фуллеренов происходит в том случае, когда они, совершая крутильные колебания, преодолевают определенный энергетический барьер и переходят к псевдовращению. В частности, фуллерены C_{60} в кристалле находятся в состоянии почти свободного вращения с тремя степенями свободы, причем,

средний период вращения при комнатной температуре около 10^{-11} с, что всего лишь в 3-4 раза больше, чем для полностью свободного вращения при тех же условиях [10]. Характер поворотных движений фуллерена с учетом влияния постоянного теплового движения других фуллеренов в кристалле напоминают скачкообразное движение храповика часового механизма.

Экспериментальные данные показывают [10], что фуллерены C_{60} при комнатной температуре кристаллизуются с образованием гранецентрированной кубической решетки – самой плотноупакованной из кубических решеток с постоянной решетки 1,417 нм. Расстояние между центрами ближайших фуллеренов C_{60} в кристаллической структуре 1,002 нм, в объеме 1 см^3 содержится $1,44 \cdot 10^{21}$ фуллеренов, соответственно, плотность фуллерита составляет $1,72 \text{ г/см}^3$. При понижении температуры до 260К кристаллическая структура фуллерита C_{60} претерпевает изменение: ГЦК решетка превращается в простую кубическую (ПК) решетку (рис. 7.7). Одновременно происходят сильные изменения и в динамике движения фуллеренов, заключающиеся в том, что фуллерены теряют две из трех вращательных степеней свободы, а оси вращения, соответствующие оставшейся степени свободы, приобретают определенное среднее направление по отношению к системе координат кристалла.

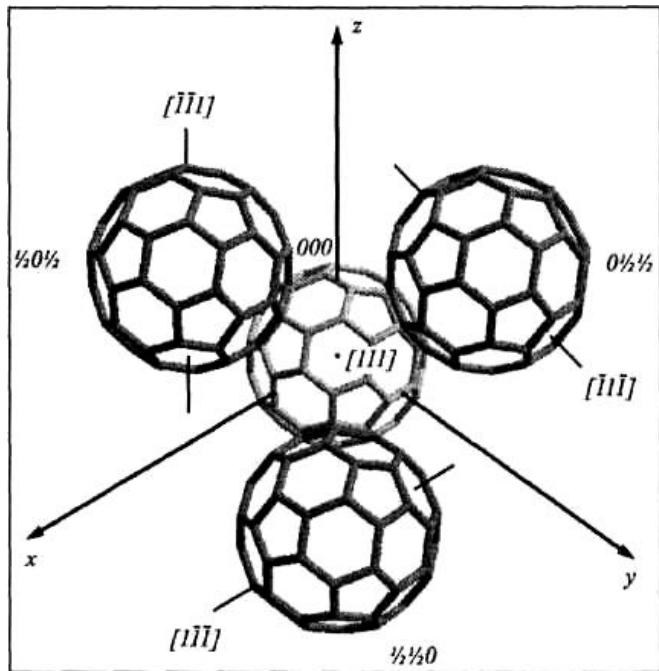


Рис. 7.7. Элементарная ячейка низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} , образованная четырьмя фуллеренами [10]

Открытие в 1993 году явления фотополимеризации в фуллерите C_{60} послужило стимулом к синтезу новых чисто углеродных полимерных форм, демонстрирующих многообразие механических и физических свойств [10]. Немного позже были получены полимерные фазы из фуллерита C_{60} в результате воздействия на него высоких давлений и температур. Было также установлено, что полимеризация фуллеренов C_{60} в линейные цепочки (одномерные полимеры) может происходить при интеркаляции фулле-

рита C_{60} атомами щелочных металлов со стехиометрией 1:1 – AC_{60} ($A = K$,

Rb, Cs). Во всех трех случаях соседние молекулы фуллеренов в полимерах соединены одинаковым образом: четырехчленными кольцами по типу (2+2) циклоприсоединения. Однако при различных условиях полимеризации возникает большое число разнообразных структур, отличающихся как степенью полимеризации, так и упаковкой олигомеров, цепей, сеток.

Фотополимерная фаза фуллерита C_{60} образуется в отсутствие молекулярного кислорода, когда фуллерит способен вступать в реакцию фотохимического превращения с образованием полимеров, которое может происходить при облучении его ультрафиолетовым или видимым светом. Глубина

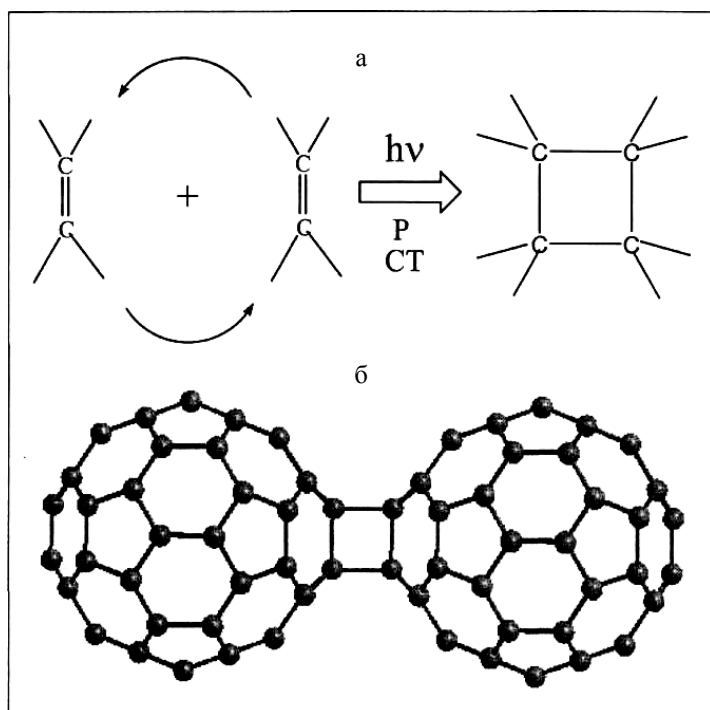


Рис. 7.8. Механизм (2+2) реакции циклоприсоединения [10]

а – разрыв двойных связей на шестиугольниках двух соседних фуллеренов и образование четырехугольного циклобутанового фрагмента из связанных одинарными связями атомов углерода под воздействием облучения ($h\nu$), высоких давлений (P) или переноса заряда (СТ- charge transfer); б – одномерная полимеризация молекул фуллерена

проникновения излучения в фуллерит C_{60} составляет около 1 мкм, что позволяет подвергать полимеризации тонкие пленки практически во всем объеме. Фотополимеризация происходит в высокотемпературной фазе, где фуллерены совершают изотропное вращение. При этом, если двойные углеродные связи ($C=C$) на соседних фуллеренах оказываются ориентированными параллельно друг другу и расстояние между молекулами меньше 0,4 нм, то фотохимическое воздействие способствует разрыву этих связей и перестройке их в четырехчленное кольцо (рис. 7.8).

Структура фотополимеров сохраняет ГЦК решетку исходного фуллерита. При этом параметры решетки уменьшаются, т.е. решетка сжимается. Поскольку существование длинных полимерных цепей не совместимо с ГЦК симметрией, а сжатие решетки требует сдвига фуллеренов из своих первоначальных положений, то структура фотополимеров строится из беспорядочно ориентированных не-

больших замкнутых цепочек, которыми являются тримеры и тетрамеры (рис. 7.9).

В фуллеритах C_{60} с ГЦК структурой на один фуллерен приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты с радиусами 0,206 и 0,112 нм соответственно. Такие большие пустоты делают фуллериты перспективными объектами для синтеза новых соединений путем внедрения – интеркалирования в них разнообразных атомов (или молекул).

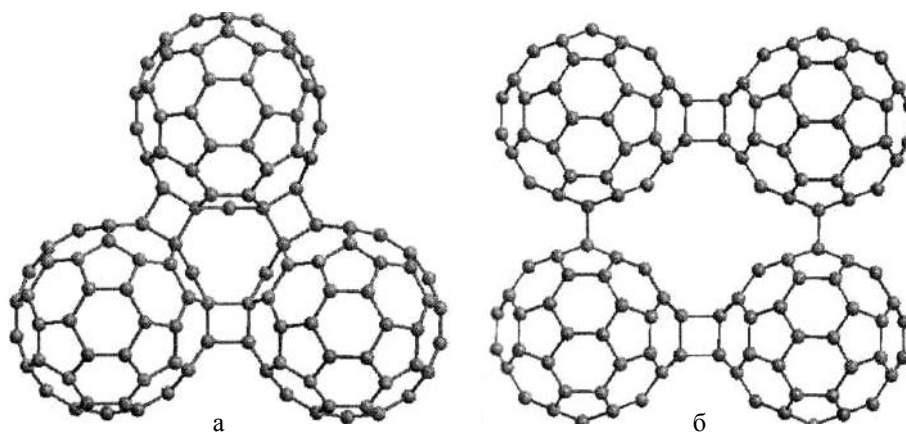


Рис. 7.9. Тримеры (а) и тетрамеры (б) фуллеренов C_{60} [10]

Интеркалированные фуллериты принято классифицировать в соответствии с тем, происходит или не происходит перенос заряда в результате интеркаляции. Если заряд переносится, то говорят об образовании фуллеридов. При этом атомы, диффундируя в кристаллическую решетку фуллерита C_{60} , передают свои валентные электроны фуллеренам C_{60} . Тем самым они образуют молекулярные анионы, в которых заряд распределен по всей оболочке C_{60} . Если заряд не переносится, то говорят об образовании клатратов. В этом случае фуллерены C_{60} находятся в своей подрешетке, а внедренные атомы (или молекулы) или образуют свою подрешетку, или случайным образом распределяются по пустотам в решетке фуллерита. Наибольшее распространение получили фуллериты, интеркалированные атомами щелочных или щелочноземельных металлов (K, Rb, Cs).

Существенное повышение давления и температуры при синтезе фуллеритов позволяет получать структуры с большой плотностью и твердостью, превышающей твердость алмаза. Так, с увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа их плотность резко возрастает вплоть до $3,5 \text{ г/см}^3$, что сопровождается ростом твердости до рекордного значения, почти в два раза превышающего твердость алмаза [9]. Столь высокая твердость фуллеритов

по сравнению с графитом объясняется наличием жестких межслоевых связей, в которых участвуют пятичленные кольца атомов углерода фуллеренов.

7.3. Фотонные кристаллы

В основе идеи создания фотонных кристаллов лежат представления о зонной структуре полупроводников, согласно которым для электронов, находящихся в периодическом потенциале кристаллической решетки, существуют определенные разрешенные и запрещенные энергетические состояния – зоны, обусловленные этим потенциалом. В середине 1970-х годов были высказаны предположения о возможности создания среды, имеющей оптическую зонную структуру, в которой существуют разрешенные и запрещенные энергетические состояния для фотонов. Была предложена соответствующая модель среды, в которой роль периодического потенциала решетки выполняют периодические изменения показателя преломления n или диэлектрической проницаемости ε : $n \approx \sqrt{\varepsilon}$. В 1987 году Э. Яблонович, сотрудник Bell Communications Research, выдвинул концепцию фотонного кристалла, основанную на аналогии поведения электронов в кристаллической решетке полупроводников с межплоскостным расстоянием в несколько ангстрем и фотонов в регулярных структурах с размером элементов, близким к полудлине световой волны (для видимого диапазона 200-400 нм). Он же ввел понятие фотонной запрещенной зоны – области, в которой свет с определенной длиной волны существовать не может, т.е. из спектра пропускания вырезается узкий диапазон длин волн, который отражается от поверхности фотонного кристалла.

Фотонный кристалл по своей структуре представляет совокупность пространственно упорядоченных элементов (слоев, волокон, частиц), сравнимых по размеру в одном, двух или трех направлениях с полудлиной световой волны. Соответственно различают одномерные, двумерные и трехмерные фотонные кристаллы (рис. 7.10).

Фотонный кристалл можно рассматривать как специфическую оптическую сверхрешетку, в которой поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в кристаллической решетке обычного кристалла. Отсюда и название такой решетки – фотонный кристалл.

Фотонные кристаллы по аналогии с обычными кристаллами можно подразделять на проводники, изоляторы и полупроводники [11]. Принадлежность фотонных кристаллов к тому или иному типу определяется соотношением разрешенных и запрещенных фотонных зон (рис. 7.11). Фотонные про-

водники обладают широкими разрешенными зонами. Они представляют собой прозрачные тела, в которых свет распространяется практически без рассеяния. Фотонные изоляторы обладают широкими запрещенными зонами. Они являются непрозрачными телами, однако в отличие от обычных непрозрачных сред, в которых свет быстро затухает, превращаясь в тепло, фотонные изоляторы свет не поглощают. Фотонные полупроводники обладают более узкими по сравнению с изоляторами запрещенными зонами.

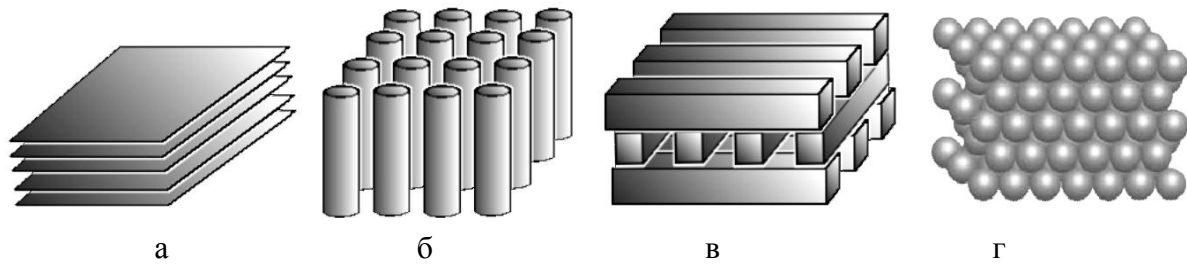


Рис. 7.10. Структурные типы фотонных кристаллов [11]

а - одномерный; б - двумерный; в, г - трехмерный

Типичным представителем природных фотонных кристаллов является опал. ГЦК-решетка опала формируется из плотно упакованных шаров аморфной окиси кремния ($\alpha\text{-SiO}_2$), между которыми существует подрешетка пустот, доступных для заполнения другими материалами. В частности, внедрение в пустоты полупроводников позволяет создавать фотонные кристаллы, в которых свойства трехмерной структуры опала могут быть совмещены с оптическими и электрическими свойствами полупроводников. Пустоты могут заполняться полупроводниками разных типов, а степень заполнения может варьироваться, что обеспечивает условия для целенаправленного изменения свойств фотонных кристаллов [12].

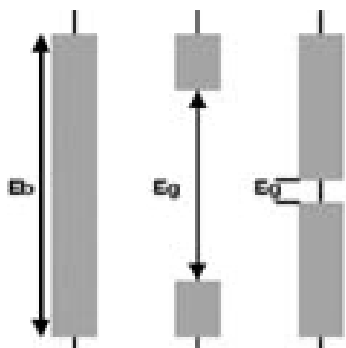


Рис. 7.11. Соотношения разрешенных и запрещенных фотонных зон, соответствующих различным типам фотонных кристаллов [11]

а – фотонный проводник, б – фотонный изолятор,

в – фотонный полупроводник

E_b - ширина разрешенной фотонной зоны,

E_g - ширина запрещенной фотонной зоны

Для получения фотонных кристаллов можно использовать технологии, обычно применяемые для получения полупроводниковых материалов и приборов. Например, японской фирмой NEC предложена техно-

логия изготовления фотонных кристаллов, согласно которой на подложке из кремния методами литографии формируется рельеф в виде периодически расположенных полушарий, куда затем последовательно наносятся чередующиеся слои окиси кремния и чистого кремния.

В качестве трехмерных фотонных кристаллов для видимой области спектра используются регулярные упаковки монодисперсных порошков кремнезема SiO_2 со сферическими частицами. Технология формирования таких структур включает синтез моноразмерных порошков кремнезема и их регулярную упаковку, спекание и введение в поровое пространство добавок, модифицирующих оптические характеристики материалов [13].

Синтез порошков осуществляется путем гидролиза тетраэтортосиликата в щелочной среде. Для формования порошков можно использовать процесс свободной седиментации. Однако этот процесс характеризуется очень большой длительностью. Поэтому более эффективно формировать порошки путем их осаждения в центробежном поле. Упрочнение материала осуществляется термообработкой при температурах, достигающих до 1000°C . На рис. 7.12 показана типичная регулярная структура образцов из сферических частиц кремнезема диаметром 250 нм, сформированная путем центробежного осаждения. Образцы характеризуются

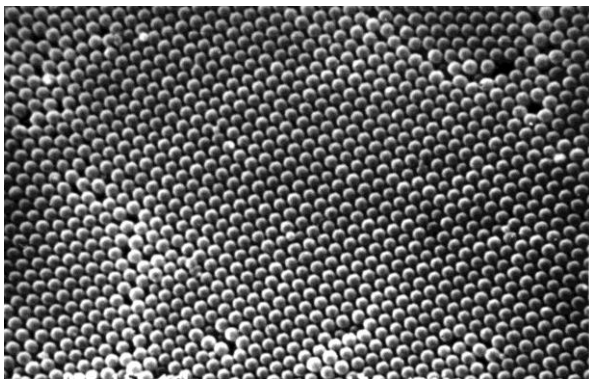


Рис. 7.12. Регулярная структура из сферических частиц кремнезема [13]

плотной упаковкой частиц ГЦК-типа. Экспериментальные исследования спектров пропускания и отражения света показывают, что полученные фотонные кристаллы имеют фотонную запрещенную зону с полушириной 20-50 нм. Введение в поровое пространство фотонных кристаллов оптически активных ионов (в частности Tb^{3+}) позволяет модифицировать

спектр люминесценции этих ионов, что открывает возможность использования фотонных кристаллов в качестве трехмерных матриц для размещения в них оптически активных лантаноидов при изготовлении элементов оптических и оптоэлектронных систем.

На основе фотонных кристаллов создаются фотонно-кристаллические волокна, которые представляют собой световедущую жилу, окруженную оболочкой из фотонного кристалла в виде системы каналов, периодически

расположенных по всей длине волокна. Таким образом, волокна в поперечном сечении обладают периодической структурой. Также как и в фотонных кристаллах, период и характерный размер элементов структуры волокна сравнимы с длиной волны света.

По физическому механизму удержания света в световедущей жиле фотонно-кристаллические волокна подразделяются на два класса. Первый класс образуют ФКВ со сплошной световедущей жилой, обычно из кварцевого

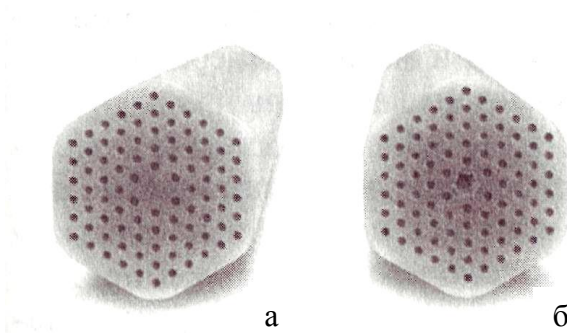


Рис. 7.13. Поперечное сечение фотонно-кристаллических волокон [14]

а – ФКВ со сплошной световедущей жилой, б – ФКВ с поллой световедущей жилой

стекла, окруженной оболочкой из фотонного кристалла, имеющей более низкий показатель преломления по отношению к жиле (рис. 7.13, а). Волноводные свойства таких волокон обеспечиваются одновременно двумя эффектами: полного внутреннего отражения, как в обычных световодах, и зонными свойствами фотонного кристалла. Второй класс образуют ФКВ со световедущей жилой с показателем преломления мень-

шим, чем показатель преломления оболочки. При этом световедущая жила может быть не только сплошной, но и поллой (рис. 7.13, б), что позволяет значительно увеличить мощность вводимого в волокно излучения и уменьшить потери и нелинейные эффекты.

Среди ФКВ выделяется отдельный класс волокон, обладающих высокой нелинейностью. Если увеличивать диаметр полых каналов (и, соответственно, уменьшать толщину перегородок между ними), то контраст показателей преломления сердцевины и оболочки быстро возрастает. Это позволяет уменьшать размер сердцевины (рис. 7.14), тем самым увеличивая концентрацию мощности светового излучения и, следовательно, нелинейные свойства волокна.

Когда диаметр каналов достигает до значений, равных расстоянию между ними, свойства фотонно-кристаллические волокна оказываются подобными свойствам кварцевого волокна вообще без оболочки. Из-за высокого контраста показателей преломления поле световой волны

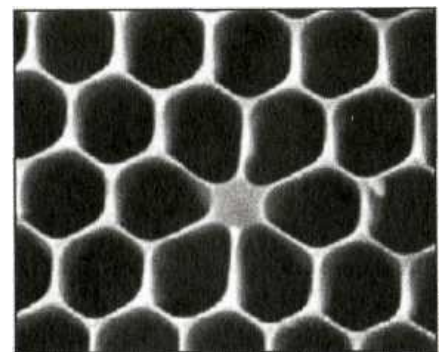


Рис. 7.14. Структура ФКВ с сильной нелинейностью [14]

проникает за пределы сердцевины на расстояние, меньшее диаметра воздушной трубки. Поэтому влияние структуры волокна вне первого кольца полых каналов оказывается незначительным и, следовательно, в волокнах, содержащих всего одно кольцо каналов, окружающих сердцевину (рис. 11.6), можно получить сочетание сильной нелинейности и малой дисперсии в нужном диапазоне длин волн.

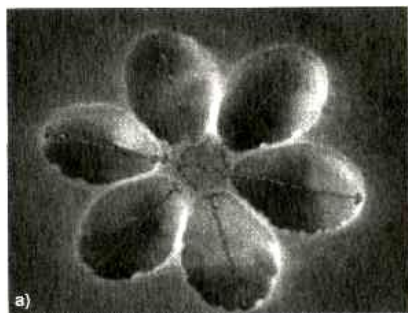


Рис. 7.15. ПКВ с одним кольцом полых каналов [14]

Фотонно-кристаллические волокна открывают уникальные возможности для передачи электромагнитного излучения на большие расстояния, а также для нелинейно-оптического преобразования лазерных импульсов.

Фотонно-кристаллические волокна открывают уникальные возможности для передачи электромагнитного излучения на большие расстояния, а также для нелинейно-оптического преобразования лазерных импульсов.

7.4. Нанокompозиты

Композиционные материалы (композиты) – это материалы, представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, отличающихся по химическому составу, структуре, физическим свойствам и разделенных в материале четко выраженной границей. Варьируя типами материала компонентов, их размерами, объемным соотношением и характером взаимного расположения, можно получать композиты с различными заданными эксплуатационными характеристиками.

В большинстве случаев компоненты композита различаются по геометрическому признаку: обычно один из них является непрерывным по всему объему композита (матричный компонент, или матрица), другой – прерывистым, разьединенным в объеме композита (армирующий компонент, или наполнитель). На границе матрицы и армирующих компонентов располагаются тонкие переходные слои, соответствующие зоне раздела фаз.

Матрица придает изделию из композита заданную форму и монолитность, обеспечивает передачу и перераспределение в нагрузки по объему композита, защищает арматуру от внешних воздействий. Матрица в значительной мере определяет плотность, механические, теплофизические, электрические и другие свойства композита. Роль наполнителя заключается, прежде всего, в целенаправленном изменении этих свойств. Наполнители по своей размерности подразделяются на нульмерные (частицы), одномерные (волокна) и двухмерные (слои). Соответственно, различают композиты, армированные частицами, волокнами (волокнистые композиты) и слоями

(слоистые композиты). В слоистых композитах, содержащих компоненты, равнозначные по размерам и форме, например, состоящих из чередующихся слоев разнородных материалов, деление компонентов на матричный и армирующий теряет смысл. Свойства композитов, наполненных частицами, в отличие от волокнистых и слоистых композитов – изотропны.

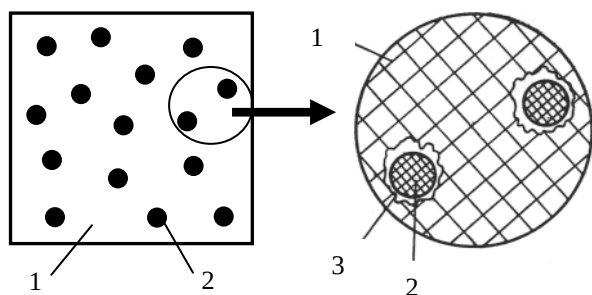


Рис. 7.16. Схема композита, армированного наночастицами [15]

1 – матрица, 2 – армирующие наночастицы, 3 – зона раздела фаз

Матричные нанокompозиты – это такие композиты, матрица которых содержит армирующие нанокompоненты. Типичный тому пример – дисперсно-наполненные нанокompозиты, т.е. композиты, армированные наночастицами (с размерами менее 100 нм) (рис. 7.16). Обычно наночастицы вызывают повышение прочности матрицы, поэтому композиты, армированные

наночастицами, иначе называют дисперсно-упрочненными. Среди матричных нанокompозитов наибольшее распространение получили металлические и полимерные нанокompозиты, у которых матрица выполнена, соответственно, из металла или полимера.

Слоистые нанокompозиты – это такие композиты, которые состоят из слоев различных материалов наноразмерной толщины. Типичный тому пример – сверхрешетки.

7.4.1. Матричные нанокompозиты

Металлические композиты, армированные наночастицами

Для получения металлических композитов, армированных наночастицами, используют порошковые либо литейные технологии. Соответственно, матрица полученных таким образом композитов имеет поликристаллическую структуру. В пределах матрицы равномерно распределены наночастицы оксидов, карбидов, нитридов или других тугоплавких соединений, включая тугоплавкие металлы и сплавы. Обычно объемная доля наночастиц в матрице γ не превышает 15%. Матрица воспринимает основную часть внешней нагрузки, а наночастицы создают эффективное сопротивление перемещению дислокаций в объеме зерен матрицы. Чем больше это сопротивление, тем выше степень упрочнения материала матрицы.

Прочность любого материала определяется его способностью сопротивляться деформации. Техническая (реальная) прочность металлов в 10-1000 раз меньше их теоретической прочности, обусловленной силами межатомного сцепления [7]. Такое большое различие объясняется тем, что теоретическая прочность соответствует идеальной бездефектной кристаллической решетке металла, в то время как в реальных металлах всегда имеются дислокации и другие дефекты кристаллической решетки, снижающие прочность. Одной из важнейших характеристик прочности материалов является предел прочности (временное сопротивление разрушению) σ_b – напряжение, соответствующее максимальной нагрузке, которую выдерживает образец до разрушения.

Прочность металлических композитов, армированных наночастицами, в значительной мере определяется эффективностью наночастиц как стопоров дислокаций [6, 16, 17]. Это связано с особым механизмом движения дислокаций в композите, для которых наночастицы играют роль барьера. Когда движущаяся дислокация встречает на своем пути непроницаемые для нее наночастицы, она проходит через них, формируя каждый раз вокруг них дислокационные петли (рис. 7.17). Чем больше накопилось таких петель, тем больше упрочнение.

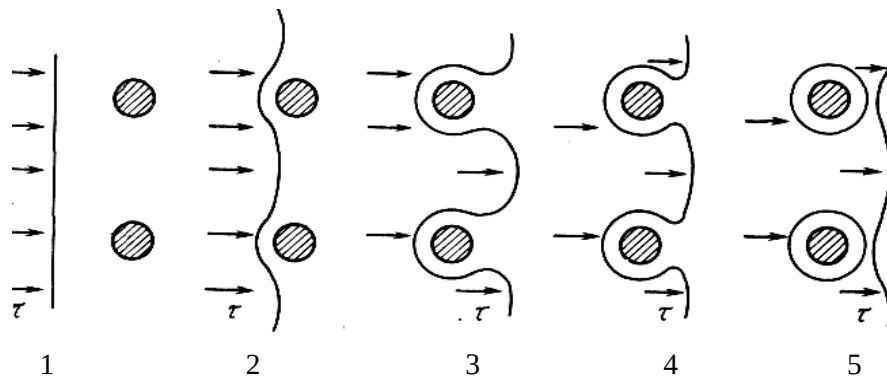


Рис. 7.17. Схемы перемещения дислокации в нанокompозите с образованием дислокационных петель [6]

1-5 – последовательные стадии перемещения дислокаций

Прочность на сдвиг композитов τ , т.е. эффективность торможения дислокаций наночастицами увеличивается с уменьшением расстояния между последними S :

$$\tau = G_m b / S, \quad (7.2)$$

где G_m – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса дислокации. В свою очередь,

расстояние между наночастицами определяется их размерами (диаметром) D и объемной долей γ . Эксперименты показывают, что существуют некоторые оптимальные сочетания указанных параметров, при которых достигается максимальная прочность композитов, например, при $\gamma = 3-15\%$, $S = 100-500$ нм и $D = 10-50$ нм [3].

Важным достоинством металлических композитов, армированных наночастицами, является их высокая температурная стабильность, что позволяет им сохранять прочностные характеристики в широком температурном интервале, вплоть до $(0,7-0,8)T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления материала матрицы.

Металлические композиты, армированные наночастицами, принято классифицировать по группам, различающимся материалом матрицы.

Нанокompозиты на матрице из Al чаще всего армируют оксидами. Они весьма эффективно используются в авиационной технике. Особенно широко применяются нанокompозиты типа САП (спеченная алюминиевая пудра), в которых алюминиевая матрица армирована наночастицами Al_2O_3 (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Зависимость предела прочности σ_b от объемной доли частиц γ в композитах системы Al – Al_2O_3 [12]

γ , %	6-9	9,1-13	13,1-18
σ_b , МПа	300	330	400

Нанокompозиты на стальной матрице армируют преимущественно оксидами (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др.). Выбор в качестве упрочняющих компонентов оксидов, а не карбидов или нитридов, обусловлен тем, что кислород значительно меньше растворяется в матричном материале, чем углерод или азот. Следует заметить, что многие легированные стали более прочны, чем нанокompозиты на стальной матрице, однако последние характеризуются высокой стойкостью к охрупчиванию в условиях нейтронного облучения.

В нанокompозитах на матрице из Co в качестве армирующего компонента служит ThO_2 , а на матрице из Mg – MgO или BeO. Их применяют в авиационной, ракетной и ядерной технике.

Нанокompозиты на матрице из Cu, армированные оксидами (Al_2O_3 , BeO, ThO_2), приобретают жаропрочность, которая сочетается с высокой электропроводностью медной матрицы. Такие материалы используются для изготовления электрических контактов, электродов для роликовой сварки, инструментов для искровой обработки и т.д.

Наноккомпозиты на матрице из Ni, в которых роль армирующих компонентов играют ThO₂ и HfO₂, предназначены для работы при температурах выше 1000°С. Они применяются в энергомашиностроении, авиационной и космической технике.

Особую группу металлических композитов, армированных наночастицами, составляют псевдосплавы, состоящие из металлических компонентов, не образующих растворов и не вступающих в химические соединения (такие материалы называют) [15]. Их также получают методами порошковой металлургии. Псевдосплавы систем Cu-W и Ag-W сочетают высокую твердость, прочность и электропроводность. Они применяются для изготовления электрических контактов. Такое же назначение имеют псевдосплавы систем Cu-Mo и Ag-Ni, которые устойчивы к электроэрозионному изнашиванию и обладающие низким электрическим сопротивлением. Псевдосплавы системы Cu-Fe износостойки, хорошо работают при воздействии ударных нагрузок, а псевдосплавы систем Pb-Fe и Ag-Fe применяются для изготовления самосмазывающихся подшипников. Из коррозионно-стойких псевдосплавов системы Mg-Fe изготавливают активные аноды для электрохимической защиты металлических изделий. Псевдосплавы систем Mg-Ti и Bi-Ti хорошо работают в условиях сухого трения на воздухе, в вакууме и агрессивных средах. Жаропрочные псевдосплавы систем Mg-Be, Mg-Zr и Mg-Nb применяют в атомной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов.

Полимерные композиты, армированные наночастицами

Полимерные композиты, армированные наночастицами, обычно называют наполненными пластиками, более конкретно – порошковыми пластиками. Соответственно, наночастицы называют наполнителем. Такие наноккомпозиты имеют матрицу на основе органических полимеров, т.е. таких соединений, молекулы которых содержат атомы углерода, водорода, азота, кислорода, серы и галогенов, входящих в состав главной полимерной цепи и боковых групп (к числу других разновидностей полимеров относятся элементоорганические и неорганические полимеры, отличающиеся от органических по составу).

Полимеры характеризуются макромолекулярным строением. Макромолекулы образуются в результате реакции полимеризации, т.е. путем соединения более простых исходных молекул (мономеров), которые выстраиваются в определенную цепь. По характеру строения полимерных цепей различают полимеры линейного, разветвленного и сетчатого строения. Макромолекулы

линейных полимеров состоят из длинных неразветвленных молекулярных цепей. В макромолекулах разветвленных полимеров имеется главная молекулярная цепь и боковые цепи. Макромолекулы сетчатых полимеров соединяются друг с другом, образуя пространственную структуру.

Свойства полимеров определяются не только молекулярной структурой, но также так называемой надмолекулярной структурой – способом пространственной упаковки макромолекул, зависящим от особенностей их взаимодействия. При этом молекулы могут объединяться, образуя упорядоченные области – ассоциаты.

Полимеры, образующие матрицу, могут быть как термопластичными – термопластами (при нагревании способны многократно переходить в расплав, т.е. являются плавкими), так и термореактивными – реактопластами (при нагревании выше некоторой определенной температуры, характерной для данного типа полимера, становятся неплавкими и практически нерастворимыми). При охлаждении расплава полимера переход его в твердое состояние может осуществляться путем кристаллизации или аморфизации. Полимеры кристаллизуются при некоторой определенной температуре. Как правило, зародышами кристаллизации являются первичные надмолекулярные структуры, формирующиеся в неупорядоченном полимере. Из таких зародышей образуются различные по форме кристаллические структуры, которые по мере своего роста могут превращаться в сферолиты и многогранники. Если полимеры, способные к кристаллизации, охлаждать с довольно большой скоростью, то они могут переходить в аморфное состояние. Соответственно, матрицы полимерных композитов могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру – в зависимости от условий формирования. В ряде случаев они могут также иметь комбинированную аморфно-кристаллическую структуру.

В полимерных нанокompозитах входящие в их состав наночастицы оказывают модифицирующее воздействие на процессы формирования полимеров [18].

Модифицирование проявляется в изменении механизма кристаллизации полимеров, что приводит к появлению различных надмолекулярных образований, структура, размер и степень упорядочения которых определяется не только природой полимера, но также особенностями структуры и свойств наполнителя. Наряду со структурными изменениями в кристаллической фазе модифицированной полимерной матрицы, проявляющимися в изменении степени кристалличности, происходят определенные процессы молекулярно-

го упорядочения и в аморфной фазе.

Эффект модифицирования (увеличения степени кристалличности, т.е. объемной доли кристаллической фазы) проявляется при сверхмалых степенях наполнения полимера и практически не зависит от содержания наночастиц в пределах концентраций $\gamma = 0,01-0,05$ мас.%. Предполагается, что существует некоторая пороговая концентрация наполнителя, обеспечивающая эффективное упорядочивающее воздействие наночастиц на молекулы полимера, превышение которой не вызывает дополнительного эффекта упорядочения, а приводит к повышению дефектности структуры вследствие агрегирования наночастиц.

О наличии модифицирующего влияния наполнителя на полимеры свидетельствуют данные экспериментальных исследований ряда полиолефинов и полиамидов, наполненных наночастицами типа УДАГ (алмазо-графитовая смесь с размерами индивидуальных частиц около 4 нм) [18], в частности, рост степени кристалличности, наблюдаемый по результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 7.2), а также повышение прочности, наблюдаемое при испытаниях на растяжение (рис. 7.18).

Таблица 7.2

Влияние содержания наполнителя (УДАГ) на степень кристалличности полиэтилена высокого давления (ПЭВД) [18]

Содержание наполнителя, γ , %	0	0,01	0,05	0,1
Степень кристалличности	60	73	70	67

Как следует из табл. 7.2, зависимость степени кристалличности полимера ПЭВД от содержания наполнителя имеет экстремальный характер (максимальное повышение степени кристалличности наблюдается при $\gamma \approx 0,01-0,05\%$). Соответственно, как видно на рис. 7.12, аналогичный характер имеет зависимость предела прочности $\sigma_{пр}$ полимера ПЭВД от содержания наполнителя (максимальное повышение предела прочности наблюдается при $\gamma \approx 0,01-0,05\%$). Дальнейшее повышение γ более 0,1 мас.% приводит к некоторому снижению $\sigma_{пр}$, однако предел прочности модифицированного ПЭВД остается более высоким, чем исходного.

Рассмотренный характер модифицирования полимеров наночастицами объясняется следующим образом [18]. Согласно современным представлениям теории разрушения полимерных материалов прочность реальных полимеров определяется термофлуктуационным состоянием атомов макромолекул, а также дефектностью структуры полимеров. Поэтому одним из путей

получения высокопрочных полимеров является формирование ориентированной бездефектной однородной структуры. Модифицирующий эффект наночастиц имеет электрическую природу. Можно предположить, что зарядовые наночастицы, распределяясь в объеме полимерной матрицы, вызывают процессы молекулярного упорядочения в аморфной фазе полимера вследствие ориентационного и адсорбционного взаимодействия фаз на границе раздела полимер – наполнитель. Образующиеся локальные упорядочения играют роль физических узлов сшивки макромолекул полимера, что вызывает упрочнение его аморфной фазы, определяющей физико-механические характеристики полимерной матрицы. Ориентационное и адсорбционное влияние наночастиц на полимер приводит к снижению подвижности макромолекул, и, как следствие, скорости роста микротрещин полимера. Это выражается в уменьшении показателя относительного удлинения модифицированного полимера.

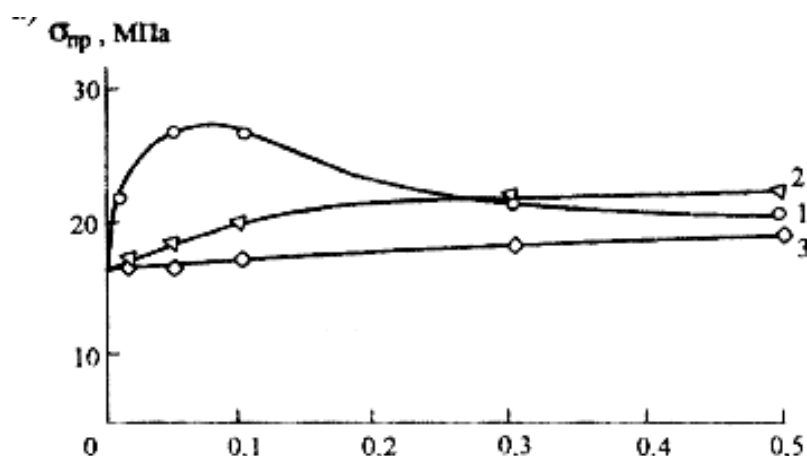


Рис. 7.18. Влияние содержания наполнителя на предел прочности $\sigma_{пр}$ при одноосном растяжении полиэтилена низкого давления (ПЭНД) [18]

Наполнитель: 1- УДАГ; 2 -SiO₂; 3 - технический углерод

В связи с тем, что наночастицы обладают высокой физико-химической активностью, наиболее вероятными процессами, протекающими при наполнении ими полимера, являются взаимодействие наночастиц с полимерной фазой и друг с другом. Причем преобладание одного из процессов определяет эффект модифицирования полимера.

Немонотонный характер зависимости $\sigma_{пр}(\gamma)$ позволяет предположить наличие порогового содержания наночастиц, до превышения которого увеличение содержания наночастиц приводит к увеличению числа физических узлов сшивки макромолекул полимера. Следует отметить, что определяющий вклад в механизм упрочнения полимерной матрицы вносит процесс образо-

вания локальных областей молекулярного упорядочения в аморфной фазе полимера, поскольку имеющий место рост степени кристалличности в процессе модифицирования с точки зрения современных представлений о природе упрочнения полимерных материалов приводит к падению физико-механических характеристик полимерного связующего.

Увеличение содержания наночастиц в ПЭНД более 0,05 мас.% не приводит к столь значительному росту $\sigma_{пр}$, как в случае их меньшего содержания. Это может быть объяснено снижением роста числа физических узлов межфазного взаимодействия между макромолекулой полимера и наночастицей, а также развитием взаимодействия наночастиц друг с другом и их агломерирования. Образующиеся агломераты наночастиц препятствуют пластическому течению полимерного материала, при этом предел прочности композита определяется интенсивностью взаимодействия между наночастицами в таких агломератах. Рост агломератов и увеличение их числа происходит при превышении содержания модификаторов более 0,1 мас.%.

Аналогичный эффект модифицирования полимерных матриц имеет место при их наполнении не только углеродными, но также металлическими и керамическими наночастицами. В качестве матричных материалов помимо рассмотренных выше используются также другие виды полимеров. На рис. 7.19 в качестве примера показаны изменения структуры политетрафторэтилата в результате наполнения его керамическими наночастицами.

Наночастицы способны оказывать интенсивное модифицирующее влияние не только на полимерные матрицы, но и на низкомолекулярные матрицы типа углеводородных масел.

Важными в практическом отношении свойствами обладают полимерные нанокомпозиты, наполненные углеродными нанотрубками. Последние, обладая высокой проводимостью, плохо пропускают электромагнитные волны. Поэтому пластик с нанотрубками оказывается весьма легким материалом, способным эффективно экранировать электромагнитное излучение. Такие композиты перспективно использовать в качестве экранов, защищающих компьютерную и электронную технику военного назначения от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы [19]. Другим интересным объектом применения являются композиты на основе люминесцентных полимеров, содержащих нанотрубки. В таких композитах, перспективных для создания излучающего слоя в светодиодах, наблюдается увеличение электрической проводимости на 8 порядков без ухудшения оптических свойств, что объясняется особой ролью нанотрубок как стоков тепла, предохраняющих матери-

ал от чрезмерного перегрева, отрицательно сказывающегося на его функциональных свойствах [20].

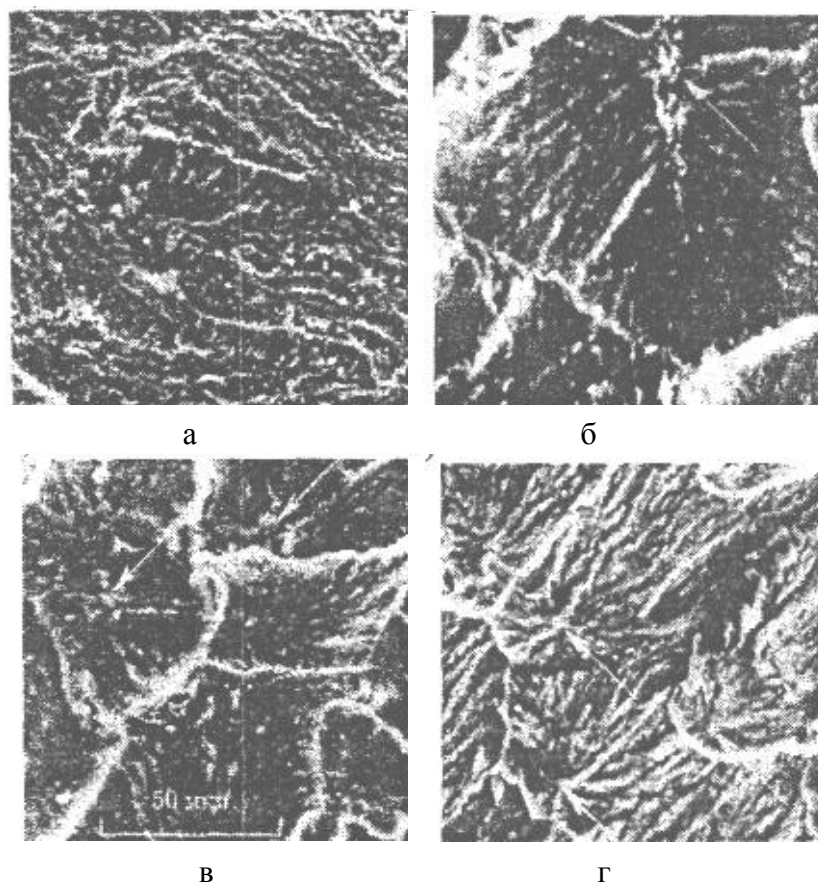


Рис. 7.19. Надмолекулярная структура политетрафторэтилата: исходного (а) и наполненного наночастицами SiO_2 (б), Al_2O_3 (в) и TiO_2 (г) [18]
Содержание наполнителей: 2 мас.%

Стекланные композиты, армированные наночастицами

Получение стекланных композитов, армированных наночастицами, основано на реализации диффузионно-контролируемых процессов выращивания нанокристаллитов в объеме матрицы из плотных стекол. Такие композиты находят применение для создания цветных фильтров и фотохромных стекол. Для этого обычно используют силикатные или боросиликатные стекла. Зарождение и рост кристаллитов в этих системах происходит вследствие фазовых превращений в пересыщенном вязком растворе. Процесс контролируется диффузией примесей, растворенных в материале, и реализуется в интервале температур $T_{\text{glass}} < T < T_{\text{melt}}$, где T_{glass} – температура перехода в стеклообразное состояние, а T_{melt} – точка плавления материала матрицы. Реальные температуры формирования нанокристаллитов в стеклах варьируются от 550 °С до 700 °С в зависимости от желаемого размера кристаллитов и материала матрицы [21]. Распределение кристаллитов по размерам обычно имеет гаус-

сову форму на ранних стадиях формирования и роста. Диффузионно-контролируемые процессы используются для формирования нанокристаллитов полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и A^IB^{VII} с размером 1–10 нм в стеклянных матрицах.

Композиты, армированные магнитными наночастицами

В ферромагнитных наночастицах, находящихся в матрице, проявляется необычное свойство – суперпарамагнетизм, которое заключается в особом изменении магнитных характеристик таких наночастиц, когда при уменьшении размера ниже некоторого критического значения R_c их разбиение на домены становится энергетически невыгодным. В этом случае полидоменные наночастицы превращаются в однодоменные. В результате образуется система из однодоменных наночастиц с однофазной намагниченностью (если температура T остается ниже точки Кюри). При этом начинает возрастать вероятность тепловых флуктуаций направлений вектора магнитного момента M однодоменных наночастиц. Это приводит к тому, что этот магнитный момент начинает вести себя подобно атомному магнитному моменту в парамагнетике.

Обычно в ферромагнетиках векторы спонтанной намагниченности M зерен привязаны к определенной кристаллографической оси – так называемой оси легкого намагничивания. Для того чтобы отклонить вектор M от этой оси за счет действия внешнего магнитного поля, требуется затрата определенной энергии, называемой магнитной анизотропией $E_a = KV$, где K – константа магнитной анизотропии, V – объем зерна. Тепловые флуктуации направлений момента M становятся весьма вероятными, когда средняя тепловая энергия $kT \geq E_a$, т.е. $kT \geq KV$ (здесь k – постоянная Больцмана) [19]. В типичных ферромагнетиках $K \approx 1 \cdot 10^{-4}$ Дж/см³. Таким образом, при $T \approx 100^\circ\text{K}$, когда $kT \approx 10^{-21}$ Дж, тепловые флуктуации становятся заметными в частицах объемом $V < 10^{-21} \text{--} 10^{-17}$ см³, или линейным размером $R < 1 \text{--} 10$ нм, т.е. в нанокластерах. При этих условиях совокупности нанокластеров ведут себя по отношению к воздействию внешнего магнитного поля H и температуры T подобно парамагнитному газу атомов (молекул), с той лишь разницей, что в газе в результате тепловых флуктуаций (столкновений) изменяют ориентацию сами атомы (молекулы) вместе со своими магнитными моментами, тогда как однодоменные ферромагнитные нанокластеры остаются неподвижными, происходит лишь изменение ориентации их вектора M под действием тепловых флуктуаций. Несмотря на это различие, эффект в обоих случаях оказы-

вается одинаковым, чем и обусловлено введение термина суперпарамагнетизм.

Суперпарамагнитные свойства проявляют наночастицы не только ферромагнетиков, но также ферримагнетиков. Наночастицы антиферромагнетиков также обладают особыми магнитными свойствами, похожими на суперпарамагнитные, поскольку в них происходит нарушение полной компенсации моментов магнитных подрешеток, и они ведут себя как ферромагнитные наночастицы в состоянии суперпарамагнетизма. Переход ферромагнитных наночастиц в суперпарамагнитное состояние, происходящий при температурах ниже точки Кюри T_C , приводит к снижению порога их термостабильности, что ограничивает их практическое применение.

Особенности перехода в суперпарамагнитное состояние исследованы в основном применительно к изолированным наночастицам, находящимся в матрицах. В частности, суперпарамагнетизм наблюдался на ферромагнитных наночастицах, внедренных в матрицу их немагнитного (диа- или парамагнитного) материала. Однако однозначная трактовка результатов экспериментальных исследований с такого рода композициями затруднена в связи с тем, что наночастицы не являются одинаковыми по размеру: малые частицы могут находиться в суперпарамагнитном состоянии, в то время как более крупные – в ферромагнитном. Подобные явления имеют место и в нанокристаллических ферромагнитных материалах, в которых снижение намагниченности связано с тем, что часть наиболее мелких зерен переходит в суперпарамагнитное состояние. Суперпарамагнетизм проявляется также в нанопорошках некоторых ферро- и ферримагнетиков.

7.4.2. Сверхрешетки

Сверхрешеткой называют монокристаллическую пленку из одного материала, воспроизводящую постоянную решетки монокристаллической подложки из другого материала [21]. Когда оба материала имеют идентичные или очень близкие постоянные решетки, они образуют так называемые псевдоморфные сверхрешетки. Среди полупроводников таких материалов очень мало. Между тем идентичность постоянных решеток не является строго необходимым условием для псевдоморфного роста одного материала на другом.

В пределах некоторой ограниченной толщины наносимой пленки возможно заставить осаждаемые атомы занимать позиции, соответствующие расположению атомов в подложке, даже если это расположение отличается от равновесного расположения атомов в объемном материале пленки. При

этом образуется напряженная сверхрешетка, структура которой однако совершенна. Формирование напряженной сверхрешетки в случае, когда подложка имеет постоянную решетки меньше, чем постоянная решетки материала пленки, схематически показано на рис. 7.20. Напряжения в такой пленке возрастают по мере увеличения ее толщины.

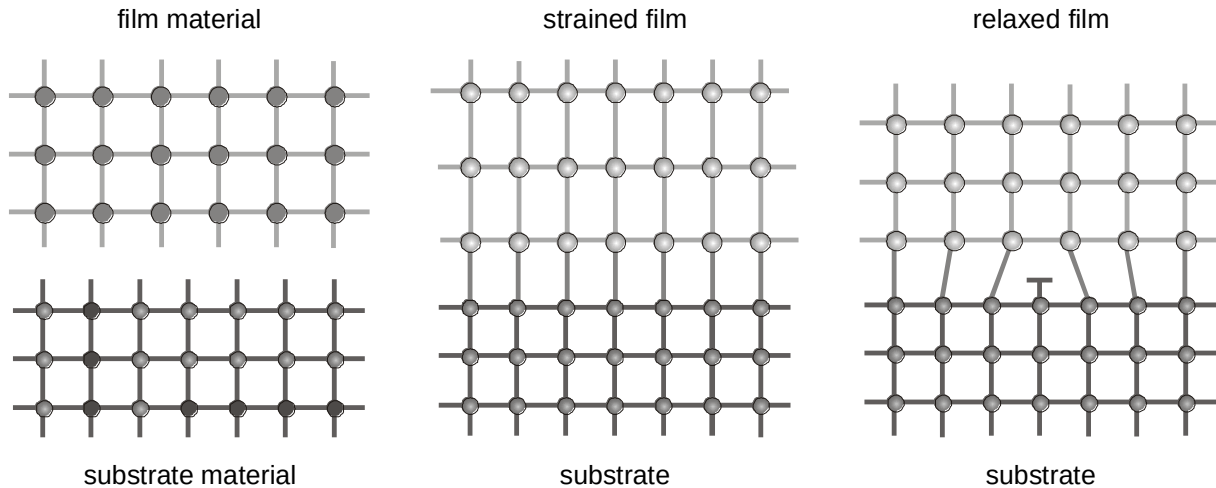


Рис. 7.20. Образование напряженной и релаксированной сверхрешетки [21]

По достижении некоторой критической толщины накопленные напряжения релаксируют посредством образования дислокаций несоответствия, высвобождая таким образом накопленную в напряженном состоянии энергию и понижая полную энергию системы. Кристаллическая решетка наносимого материала приобретает свой естественный вид, и при дальнейшем поступлении материала на подложку пленка растет с уже отрелаксированной решеткой. Критическая толщина пленки зависит от величины рассогласования постоянных решеток и параметров эластичности материала пленки и подложки при температуре осаждения. В принципе, не превышая критической толщины, можно сформировать напряженную сверхрешетку из любого полупроводника на подложке с тем же типом кристаллической решетки.

На практике для создания качественных потенциальных барьеров на сверхрешетках желательным является наименьшее рассогласование решеток пленки и подложки, а также наличие требуемой разницы в их электронных свойствах. Среди полупроводников имеется достаточный выбор материалов, отвечающих этим требованиям. На рис. 7.21 представлены данные по ширине запрещенной зоны полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки и постоянные их решеток. Затененные вертикальные области объединяют группы полупроводников с близкими постоянными

решетки. Материалы внутри этих групп обеспечивают создание псевдоморфных сверхрешеток и гетеропереходов на их основе с потенциальным барьером на границе, определяемым отличиями в ширине запрещенной зоны. Полупроводники, соединенные сплошными линиями, образуют стабильные промежуточные соединения. Примером таких двойных соединений служит SiGe, тройных - AlGaAs, и четверных - GaInAsP.

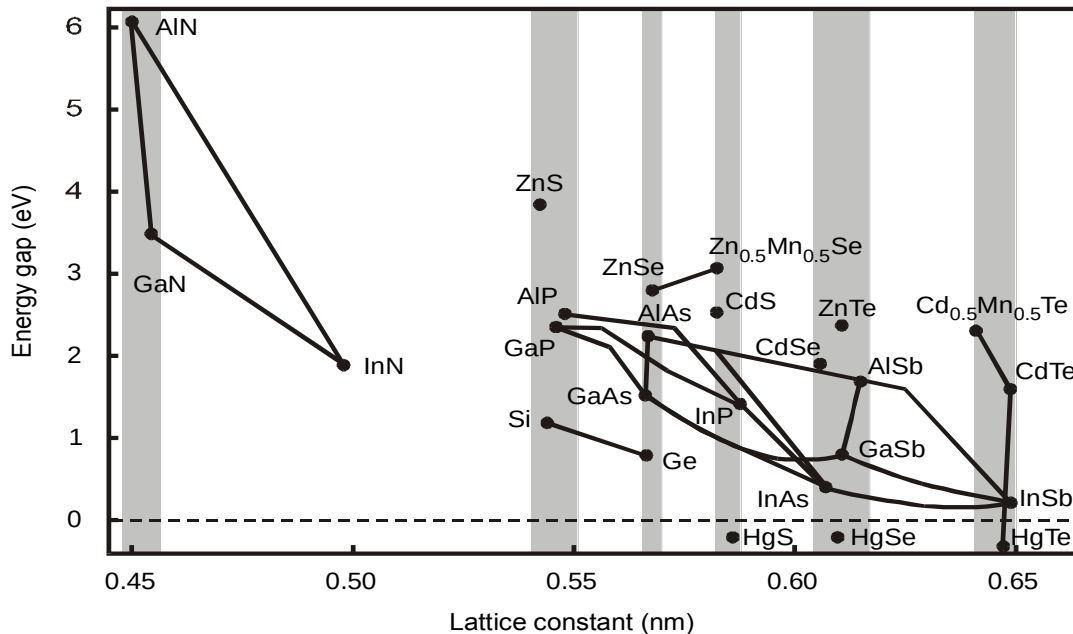


Рис. 7.21. Ширина запрещенной зоны при низкой температуре и постоянная решетки для полупроводников со структурой цинковой обманки и алмаза.

(Гексагональные нитриды представлены для сравнения в параметрах решетки цинковой обманки)

Среди представленных материалов выделяются полупроводниковые нитриды. Они имеют другой тип решетки – гексагональный и наименьшие постоянные решетки, что требует использования специальных подложек для их эпитаксиального выращивания.

Постоянная решетки промежуточного соединения $a(x)$ линейно изменяется в интервале между постоянными решетками образующих их материалов a_1 и a_2 . Это правило Вегарда. Согласно ему $a(x) = xa_1 + (1 - x)a_2$, где через x обозначена молярная доля материала 1 в материале 2. Промежуточные полупроводниковые соединения расширяют выбор материалов для формирования согласованных сверхрешеток. Так, например, постоянная решетки тройного соединения $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ есть $xa_{\text{AlAs}} + (1 - x)a_{\text{GaAs}}$. Она изменяется в зависимости от x менее чем на 0,15 %. Это позволяет выращивать сверхрешетки из AlAs, GaAs или $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ любого состава друг на друге практически без напряжений в них. Кроме того, ширина запрещенной зоны материалов, входящих в данную группу, изменяется до

0,8 эВ, что наряду со структурной совместимостью и определяет их широкое применение для зонной инженерии при создании nano- и оптоэлектронных приборов.

Как псевдоморфные, так и напряженные сверхрешетки, созданные многократным эпитаксиальным осаждением различных по составу полупроводников, используют для формирования встроенных квантовых колодцев, в которых электроны и/или дырки испытывают квантовое ограничение. Примеры псевдоморфных сверхрешеток, сформированных на GaAs приведены на рис. 7.22.

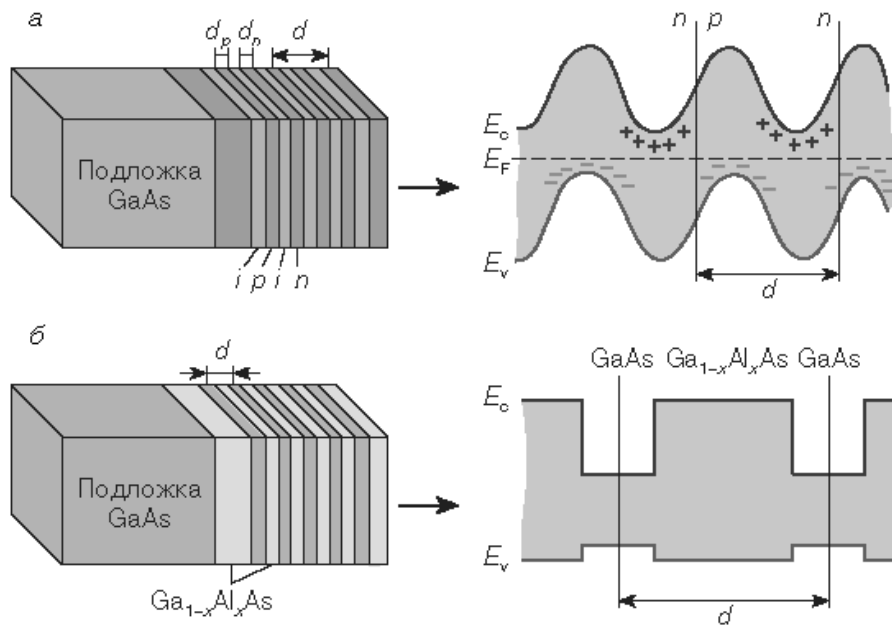


Рис. 7.22. Вид и пространственный ход краев энергетических зон вдоль оси роста сверхрешеток на структуре GaAs – Ga_{1-x}Al_xAs с периодом d , имеющей толщины слоев d_i , d_n , d_p с концентрацией носителей тока n_i , n_n , n_p соответственно [22]

а – легированная сверхрешетка, б – композиционная сверхрешетка.

E_v , E_c – энергетические уровни зон валентной и проводимости соответственно,

E_F – уровень Ферми. Ось роста показана стрелкой.

В этих сверхрешетках широкозонный Ga_{1-x}Al_xAs формирует потенциальные барьеры на границе с GaAs, имеющим меньшую ширину запрещенной зоны. Создаваемые таким образом структуры с периодическими квантовыми ямами используются в полупроводниковых лазерах.

Для получения сверхрешеток используют технологии эпитаксиального осаждения нанопленок.

7.5. Нанопористые материалы

Нанопористые материалы имеют структуру, характеризующуюся наличием нанопор. Среди них наибольшее распространение получили нанопористые мембраны, представляющие собой тонкие пленки, пронизанные каналами наноразмерной толщины, а также объемные образцы материалов, в которых такие каналы образуют трехмерную сеть по всему объему образцов. К последним относятся цеолиты, нанопористый кремний и нанопористый оксид алюминия.

Цеолиты – это природные или синтетические кристаллические алюмосиликаты, которые благодаря своей уникальной нанопористой структуре проявляют высокие адсорбционные и каталитические свойства.

Нанопористый кремний и нанопористый оксид алюминия подобно цеолитам характеризуются сильно развитой системой нанопор. Вместе с тем каждый из этих материалов имеет свои отличительные особенности. Так, нанопористый кремний, будучи полупроводником, проявляет значительные люминесцентные свойства, что делает его перспективным для применения в светоизлучающих устройствах, а нанопористый оксид алюминия, благодаря регулярной структуре, используется для формирования элементов наносистем.

Особенность структуры нанопористых материалов состоит в том, что в них, благодаря высокой концентрации нанопор, может формироваться каркасная структура, образованная прослойками нанометровой толщины. При этом объем пор оказывается сопоставимым с объемом, занятым каркасом.

Наноаэрогели, так же как и нанопористые материалы, имеют каркасную структуру, образованную прослойками нанометровой толщины. Однако в наноаэрогелях объем пор гораздо больше объема, занятого каркасом. Таким образом, они образуют преимущественно пустотелую конструкцию. Наноаэрогели обладают высокими эмиссионными характеристиками, а также хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами.

7.5.1. Нанопористые мембраны

Нанопористые мембраны представляют собой пористые пленки, пронизанные мельчайшими каналами, размер которых обычно не превышает 10 нм [23]. Важнейшим свойством таких мембран является полупроницаемость, благодаря чему они эффективно используются для разделения жидких и/или газовых смесей, компоненты которых имеют различную проницаемость.

Применение мембран в технике заимствовано у живой природы. Клетки

растительных и животных организмов ограничены мембраной, толщина которой не превышает 10 нм, т.е. в тысячи раз меньше размерена самой клетки. Специфическое строение мембран позволяет регулировать обмен веществ: впускать в клетку вещества, необходимые для жизнедеятельности, и выпускать из клетки вещества, подлежащие удалению, обеспечивая тем самым внутриклеточный обмен за счет избирательной проницаемости мембран.

Одним из эффективных процессов разделения двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя с помощью полупроницаемых мембран является осмос, при котором возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, что приводит к выравниванию концентрации (рис. 7.23, а). В результате перемещения жидкости через мембрану создается осмотическое давление — такое избыточное давление над раствором, при достижении которого дальнейший перенос жидкости прекращается.

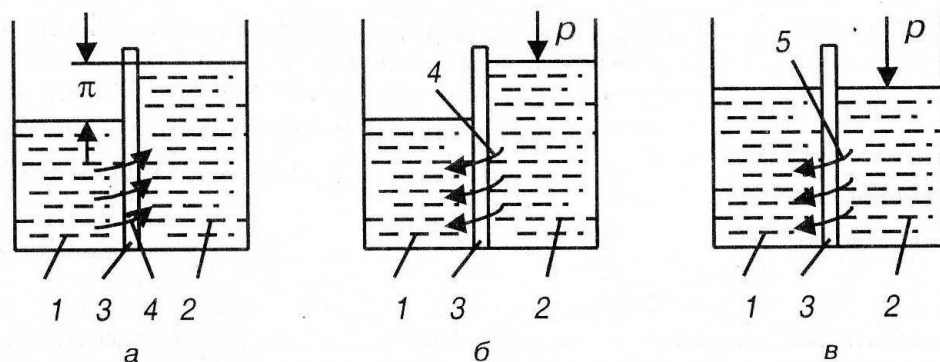


Рис. 7.23. Схема осмоса (а), обратного осмоса (б), диализа и ультрафильтрации (в)
[23]

1 — дисперсионная среда (чистая жидкость); 2 — коллоидный или истинный раствор;
3 — мембрана (полупроницаемая перегородка); 4 — поток чистой жидкости (растворителя); 5 — поток примесей

Наиболее распространенным направлением применения мембранных процессов является разделительная очистка жидкости, производимая путем обратного осмоса, когда мембранное разделение происходит под давлением, превышающим осмотическое давление (рис. 7.23, б). Для осуществления обратного осмоса используются мембраны с размерами пор менее 1 нм. Такие мембраны, которые можно изготовить, например, из ацетата целлюлозы, обладают особыми свойствами: они способны задерживать растворенные в жидкости молекулы и даже ионы. Если со стороны коллоидного или истинного раствора 2 приложить давление p , превышающее осмотическое давле-

ние, то поток растворителя из области 2 будет перемещаться в область 1. При этом через мембрану 3 проходят только молекулы растворителя вследствие их большей подвижности, в то время как частицы, крупные молекулы и ионы растворенного вещества останутся в области 2. Таким образом, содержимое области 1 будет обогащаться чистой жидкостью, а в области 2 увеличится концентрация коллоидных частиц или растворенного вещества. Направление движения жидкости 4 при обратном осмосе противоположно направлению ее движения в случае осмоса. Поэтому движение жидкости через мембрану под действием внешнего давления и получило название “обратный осмос”.

Другим, также довольно распространенным направлением применения мембранных процессов является диализ (рис. 7.23, в), в результате которого происходит очистка коллоидного раствора или раствора высокомолекулярных соединений от содержащихся в них примесей в виде ионов или молекул. Коллоидный раствор или раствор высокомолекулярных соединений помещают в правую часть 2 сосуда, отделенную от левой части 1 мембраной 3. Мембрана проницаема для молекул и ионов, но задерживает частицы дисперсной фазы и макромолекулы высокомолекулярных соединений. При этом примеси в результате диффузии из области большей концентрации (правая часть сосуда) самопроизвольно будут переходить в область меньшей концентрации (левая часть сосуда). Для интенсификации очистки коллоидного раствора при помощи диализа прикладывается внешнее давление p (рис. 7.23, в). Такой процесс называется ультрафильтрацией.

По принципу диализа и ультрафильтрации работает искусственная почка, которая достаточно полно воспроизводит некоторые важные функции почек человека (выделение отработанных продуктов из крови, регулирование кровяного давления, а также водного и электролитного баланса). Вследствие диализа и ультрафильтрации в искусственной почке происходит удаление из плазмы крови ядовитых продуктов (мочевины, мочевой кислоты, токсинов и др.).

Особенности процессов обратного осмоса, диализа и ультрафильтрации заключаются в их механизме и в размере пор мембран. Обратный осмос в отличие от диализа и ультрафильтрации служит для концентрирования коллоидных и истинных растворов и извлечения растворителя. При обратном осмосе из раствора через полупроницаемую мембрану движется чистый растворитель. Поэтому размер пор мембран должен быть небольшим, менее 1 нм, чтобы через них могли проходить молекулы растворителя и задерживаться молекулы примесей.

При диализе и ультрафильтрации очистке от примесей подвергается коллоидный раствор или раствор высокомолекулярных соединений. Через полупроницаемую мембрану движутся примеси, которые находятся в растворенном виде. Размеры частиц дисперсной фазы коллоидных растворов и макромолекул сравнительно большие. Поэтому поры мембраны должны пропускать примеси и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы высокомолекулярных соединений. Как следствие, для осуществления диализа и ультрафильтрации размер пор должен быть в пределах от 1 до 10 нм, т.е. более крупным, чем в случае обратного осмоса.

Следует отметить, что в процессе обычной фильтрации продукт в виде осадка закрепляется на поверхности фильтра, что приводит к необходимости его периодической регенерации, в то время как при использовании мембран раствор и примеси проходят через поровое пространство, а возможность создания избыточного давления в случае обратного осмоса и, особенно, при ультрафильтрации позволяет избежать или же резко сократить накопление примесей на поверхности мембран и тем самым исключить необходимость их частой очистки.

Для интенсификации процесса очистки с помощью мембран применяют также электродиализ, когда совместным воздействием внешнего давления и электрического поля обеспечивается более полное удаление примесей из жидкой дисперсионной среды.

Мембранные технологии гораздо эффективнее других технологий и требуют меньших энергетических затрат для осуществления аналогичных процессов. Например, мембраны в обратном осмосе и ультрафильтрации по сравнению с другими методами, такими как испарение, замораживание или дистилляция, позволяют проводить обезвоживание и концентрирование продукта, освобождаться от примесей, выделять необходимые вещества и очищать растворы.

При помощи мембран можно извлечь вещества из растворов, разделить их между собой, в том числе и такие, которые невозможно или трудно разделить другими способами (например, редкоземельные элементы). Мембранная технология дает возможность получить необходимые вещества из сточных вод (например, бор).

В качестве материалов для мембран довольно часто используют полимеры: полиуретан, поливиниловый спирт, поливинилкарбонат, полиамид, полиэтилен, сложные эфиры целлюлозы и др.

Для длительного хранения фруктов и овощей применяют так называе-

мые газоселективные мембраны, которые ограничивают поступление кислорода в емкость и вместе с тем пропускают диоксид углерода.

Диализ и электродиализ применяют при производстве искусственных волокон (отделение отмываемой щелочи от гемицеллюлозы), для очистки желатина, а так же при изготовлении лекарственных препаратов.

Широкое распространение находят мембраны особого типа – так называемые ядерные фильтры, которые получают с использованием ядерной технологии. Такие мембраны обладают калиброванными размерами пор, формируемых тяжелыми ионами, которые проходят сквозь пленку облучаемого вещества (слюда, стекло, полимер) и образуют каналы размерами от 0,1 до 5 нм (в зависимости от толщины пленки). При помощи ядерных фильтров можно получать сверхчистые вещества.

Для отделения субмикронных частиц в биологии и медицине применяют асимметричные или анизотропные разновидности мембран, которые получают из некоторых видов полимеров, например, из полисульфона.

Высокой эффективностью отличаются мембраны на основе керамики, в частности, оксида алюминия Al_2O_3 , благодаря их высокой химической стойкости и термостабильности [24].

Большой практический интерес представляют мембраны на основе белковых структур, в состав которых входят специальные белки и липиды. Такие мембраны способны избирательно пропускать сквозь себя или активно транспортировать в одном направлении определенные виды ионов или молекул. На рис. 7.24 показана одна из структур такого типа – пурпурная мембрана родопсина, каркасом которой являются расположенные параллельно друг другу полипептидные спирали.

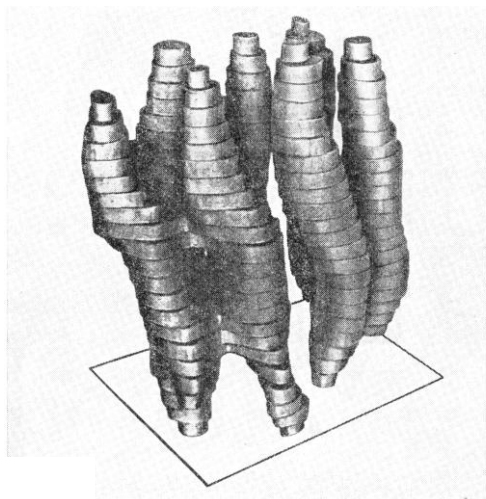


Рис. 7.24. Пурпурная мембрана родопсина [24]

С помощью биологических мембран можно установить причины возникновения ряда сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний и разработать методы их лечения, а так же совершенствовать технологию создания искусственных органов в трансплантологии, иммунологии, эмбриологии и др. Биологические мембраны способствуют развитию биоэнергетики и использованию солнечной энергии.

Ультрафильтрация позволяет удалить избыток воды из фруктовых соков, сиропов и экстрактов (выход фруктовых соков

из исходного продукта увеличивается до 95-99%). В молочной промышленности она дает возможность получать молочные концентраты и очищать их от примесей, ускорять процесс выделки сыров и улучшать их вкусовые качества. Кроме того, ультрафильтрация широко применяется для получения творога, кисломолочных продуктов, молочных каш детского питания и других подобных продуктов. В пивоваренной промышленности при ее помощи извлекают из пива бактерии и высокомолекулярные соединения.

В процессе приготовления виноградных вин при использовании обратного осмоса через мембрану проходят вода и этиловый спирт, в то время как ионы калия и винная кислота остаются в концентрате, из которого выпадает осадок примеси – винного камня, после удаления которого смешивают фильтрат и концентрат, что повышает стабильность продукта и увеличивает срок его хранения. В результате применения обратного осмоса происходит концентрирование яичного белка без денатурирования в нем протеинов, т.е. при сохранении необходимого качества продукта с содержанием протеинов до 30%. В пищевой промышленности мембраны используются для стабилизации соков биологических сред, выделения белка, очистки воды.

Особой областью применения нанопористых мембран является мембранный катализ, основанный на избирательном переносе через мембрану как катализатор вещества, участвующего в реакции. Мембранный катализ позволяет перейти к реализации высокоэффективных процессов производства химических реактивов, ароматических веществ, лекарственных препаратов и других продуктов высокой чистоты. Применение мембранно-каталитических реакторов – устройств, совмещающих процессы химической переработки сырья и разделение продуктов реакции, открывает широкие возможности повышения селективности использования сырья, а также понижения энергозатрат на стадии каталитического синтеза. Весьма перспективно для этих целей использовать нанопористые керамические мембраны, содержащие наноразмерные каналы с плотностью около 1000 на 1см^2 поверхности мембраны. После нанесения катализатора на стенки таких каналов мембрана превращается в совокупность наноразмерных реакторов.

При использовании мембранно-каталитических реакторов в фильтрационном режиме резко снижается температура, при которой становится возможным осуществление реакции, а также изменяется селективность реакции. Такие установки позволяют осуществлять окислительные превращения метана и его гомологов во взрывобезопасном и экологически благоприятном ре-

жиме. К числу основных преимуществ мембранно-каталитических реакторов относятся:

- минимальное число энергоемких стадий разделения;
- повышение выхода целевого продукта за счет непрерывного отвода из зоны реакции одного или нескольких продуктов реакции;
- возможность осуществления окислительных превращений легких углеводородов во взрывобезопасных условиях;
- существенное понижение капитальных затрат на создание таких установок;
- легкая взаимозаменяемость модулей и гибкие технологические схемы;
- высокая селективность протекания процессов при умеренных температурах.

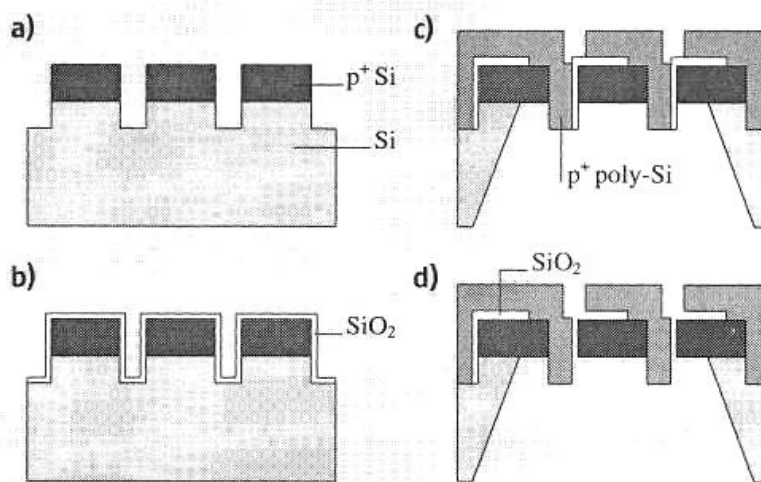


Рис. 7.25. Схема получения нанопористой кремниевой мембраны [26]

а – формирование поровых отверстий в слоях p^+ кремния и борированного кремния, б – наращивание тонкого слоя оксида кремния, в – осаждение толстого поликремниевого слоя на оксидный слой и формирование поровых отверстий в поликремниевом слое, г – открытие пор в результате удаления кремниевых стенок.

Нанопористые мембраны могут быть изготовлены из оксида кремния SiO_2 в соответствии со схемой, представленной на рис. 7.25. Диаметр поровых каналов определяется толщиной слоя оксида кремния. Слой кремния Si , играющий роль технологической подложки, легируется бором для повышения механической прочности и покрывается слоем p^+ кремния. Поровые выходные отверстия, проходящие сквозь слой p^+ кремния и проникающие в слой борированного кремния, формируются путем плазменного травления. Тонкий слой оксида кремния наращивается контролируемым образом на крем-

ниевую структуру в результате термического окисления. При этом толщина нарастающего слоя может достигать до 1 нм. Затем толстый поликремниевый слой, также легированный бором для повышения механической прочности, осаждается на слой оксида кремния. Поровые входные отверстия в поликремниевом слое формируются путем плазменного травления. Далее слой борированного кремния удаляется путем химического травления, в результате чего происходит сквозное открытие пор.

Нанопористые мембраны можно эффективно применять для повышения надежности иммунной системы живого организма (рис. 7.26). При этом мембраны с порами в 10 нм защищают иммуногенные структуры, например, клетки, производящие инсулин, от контакта с крупными по размерам молекул

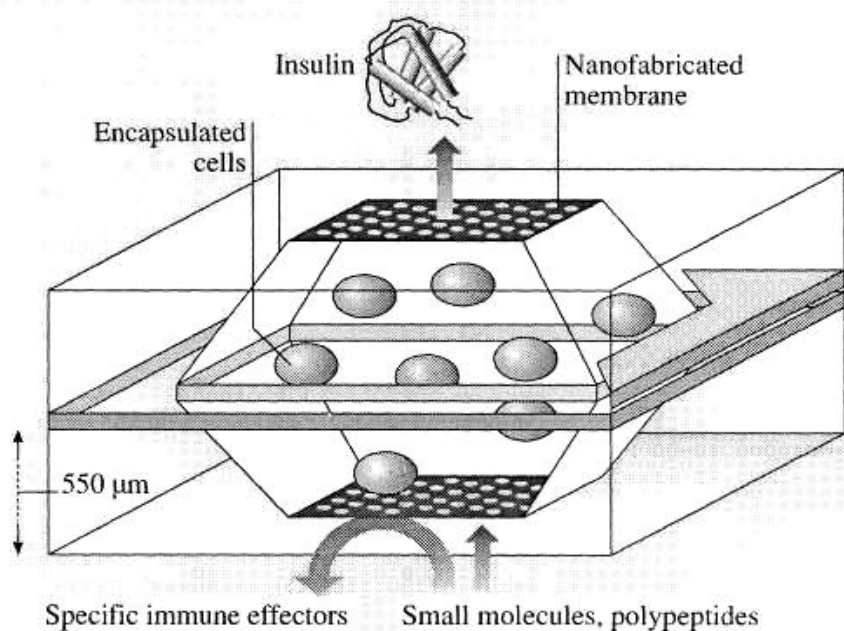


Рис. 7.26. Защита биоконпонентов от нежелательного воздействия внешней среды с помощью нанопористых мембран [26]

кул веществ, находящихся во внешней среде и способных оказывать разрушающее действие на иммунную систему. В то же время мембраны обеспечивают свободную диффузию малых по размерам молекул кислорода и питательных вещества (глюкозы, протеинов) в клетки и молекул инсулина из клеток.

7.5.2. Цеолиты

Термин "цеолит" (в переводе с греческого "кипящий камень") был предложен Ф. Кронштедтом, который в 1756 году обнаружил, что минерал стильбита (семейство гидратированных силикатов алюминия) при нагревании вспучивается, т.е. увеличивается в объеме с выделением воды. Впоследствии оказалось, что таким же свойством выделять и, соответственно, поглощать воду обладают и другие минералы этого семейства: клиноптилолит, морде-

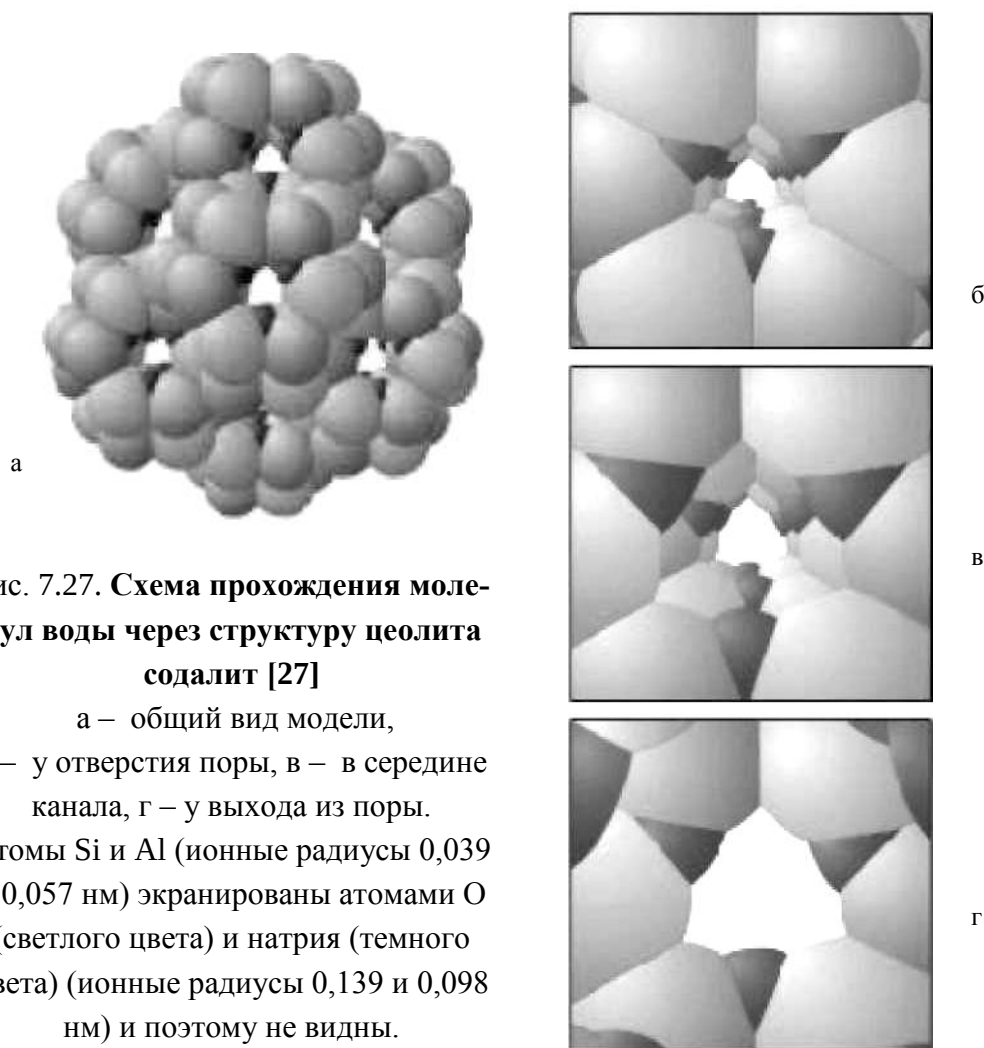
нит, фожазит, шабазит. Следует заметить, что подобной способностью к поглощению и выделению воды обладают кристаллогидраты, к которым относятся кристаллы ряда соединений, содержащих молекулы воды, удерживаемые в кристаллах за счет химических связей. В отличие от кристаллогидратов цеолиты поглощают и выделяют не только воду, но и другие вещества, причем, без изменения кристаллической структуры. Поглощательная способность цеолитов обусловлена адсорбцией – концентрированием вещества из газовой фазы на поверхности твердого тела (адсорбента) или в объеме образуемых его структурой пор. Обычно поглощательная способность природных цеолитов невелика, но достигает высоких значений у синтетических цеолитов. Благодаря своим уникальным свойствам цеолиты перспективно использовать в качестве адсорбентов и катализаторов.

Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов (соответственно Na, K... или Ca, Md, Sr, Ba...) [27]. Структура цеолитов характеризуется наличием сильно развитой сети пор (поровых каналов), что приводит к формированию большой внутренней поверхности, которая составляет от 10 000 до 100 000 значений величины внешней поверхности. Поры (поровых каналов) имеют молекулярные размеры, поэтому цеолиты можно рассматривать как особые молекулярные сита. На рис. 7.27 приведена схема прохождения молекул воды через структуру цеолита содалит. Из рисунка видно, что объем цеолита пронизан каналами, диаметр входных отверстий которых составляет 0,26 нм, что совпадает с размерами молекулы воды. Важно отметить, что в отличие от обычных бытовых или лабораторных сит, в цеолитах имеется трехмерная система отверстий и каналов. Кроме того, цеолиты способны осуществлять адсорбцию в значительных количествах и при малых парциальных давлениях. Например, из газовой фазы, парциальное давление паров воды в которой равно 10 мм рт. ст., при 100°C можно извлечь до 14,5 г воды на 100 г цеолита, в то время как на силикагеле (аморфном оксиде кремния) адсорбция воды практически не происходит.

Среди синтетических цеолитов наиболее распространены цеолиты типов А, Х и Y и пентасила [27-31].

Цеолиты типа А – это алюмосиликат натрия с диаметром пор 0,4 нм, представлена формулой $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{22}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Цеолиты типа Х (фожазит) – это алюмосиликат натрия с диаметром пор 1 нм, структура которых может быть представлена формулой $\text{Na}_{86}[\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$. Цеолиты типа Y подобны по структуре цеолитам типа Х, но имеют иной химический состав. Ка-

тионы цеолитов легко обмениваются на катионы других видов. Например, в цеолитах типа А катионы Na могут быть замещены на катионы Ca, что приводит к увеличению диаметра пор до 0,5 нм, либо на катионы K, что приводит к уменьшению диаметра пор до 0,3 нм. Кроме того, входящие в структуру исходных цеолитов атомы Al и Si могут быть замещены соответственно на атомы B, Ga или Ge, P, что позволяет создавать цеолито-подобные композиции разного состава, обладающие свойствами цеолитов.



Основным структурным элементом цеолитов указанных типов является почти правильный тетраэдр, в котором угол связи O–T–O (где T – атомы Al и Si) немного ($\pm 2-3^\circ$) отличается от тетраэдрического ($109^\circ 28'$). Соединение тетраэдров посредством атомов кислорода приводит к образованию различных вторичных структур: колец (из 4, 5, 6, 8, 10, 12 T-атомов), призм и более сложных многогранников (рис. 7.28).

Для цеолитов типа пентасила основным структурным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленных колец. Сочетание таких фрагментов дает цепочки, образующие слои (рис. 7.29). При этом в пентасилах формиру-

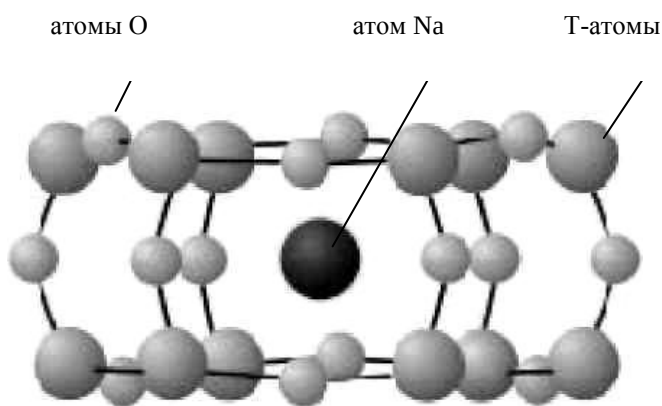


Рис. 7.28. Вторичная структура единицы
фожазита – гексагональная призма [27]
Размеры атомов условны

ется система каналов разных типов, в том числе прямые каналы с круглым сечением ($0,54 \times 0,56$ нм) и зигзагообразные (синусоидальные) каналы с эллиптическим сечением ($0,51 \times 0,55$ нм) (рис. 7.30).

Цеолиты различных типов характеризуются разными размерами пор: 0,3-0,45 нм для цеолитов типа А, 0,55 нм для пентасилов, 0,75 нм для фожазитов, более

0,8 нм для морденитов. В последнее время синтезированы цеолиты типа VPI-5 с размерами пор 1,2 нм и типа MCM-41 с размерами пор 1,2-1,5 нм. Следует заметить, что приведенные размеры пор могут быть несколько различными в пределах одного структурного типа цеолитов, поскольку они зависят от соотношения кремния к алюминию – Si/Al, типа катионов, адсорбции различных молекул, прежде всего, воды. Например, для цеолитов КА диаметр кольца равен 0,3 нм, NaA – 0,42 нм, CaA – 0,5 нм.

Соотношение Si/Al в составе кристаллической структуры в зависимости от типа кристаллической решетки и условий синтеза может меняться в достаточно широких пределах. Так, можно получить цеолит типа пентасил (силикалит), содержащий практически только атомы кремния. Что же касается алюминия, то для него существует верхний предел. Для цеолитов (за исключением природного содалита) действует правило Левенштейна, согласно которому невозможно образование фрагмента Al–O–Al. Поэтому в цеолитах типа А соотношение Si/Al не может быть меньше 1, в то время как в цеолитах типа Х эта величина колеблется в пределах 1,3-1,5, в цеолитах типа Y –

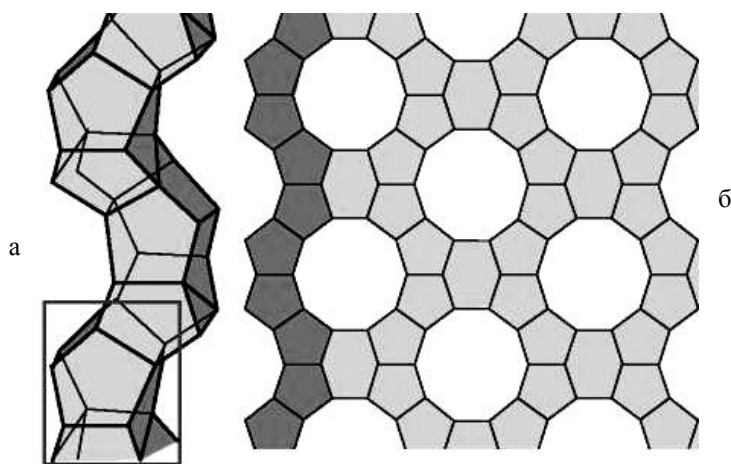


Рис. 7.29. Структура цеолита типа пентасила [27]
а – цепочка, б – слой

Основной структурный элемент выделен рамкой

в пределах 1,5-2,5. Причем в цеолитах X в шестичленных кольцах атомы Al

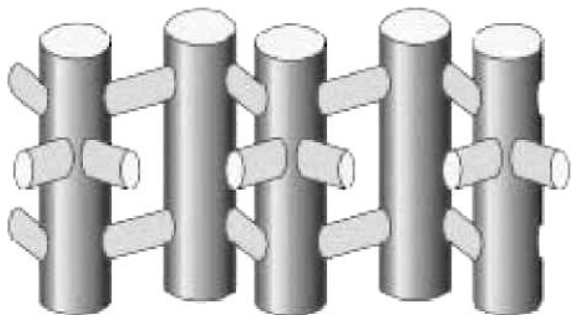


Рис. 7.30. Каналы в структуре цеолита типа пентасила [27]

расположены как бы в мета-положении, а в Y – в пара-положении, поэтому при одинаковой структуре они различны по некоторым своим свойствам.

Элементарная ячейка цеолита типа A содержит два кубооктаэдра. Состав псевдо ячейки цеолита типа A, содержащей 2 кубооктаэдр, соответствует формуле $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$. У цеолитов типа X элементарная ячейка содержит 8 кубооктаэдров, а ее состав соответствует формуле $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{192n}$. Зная соотношение Si/Al, можно определить число атомов каждого типа, входящих в состав элементарной ячейки. Например, для цеолита типа Y при $\text{Si}/\text{Al} = 2,25$ получим $\text{Na}_{59}(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}$. Состав цеолитов типа пентасила описывается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, где n может изменяться от 5 до 1000.

Варьируя условия синтеза, можно получать цеолиты с различным соотношением Si/Al, типами вторичных структур и пространственных решеток. Таким образом, можно целенаправленно создавать цеолиты, имеющие разные по размерам поры.

Свойства цеолитов также зависят от расположения катионов, для которых установлены различные места локализации в структуре. Например, для фожазитов основными (в порядке убывания энергетической выгоды за счет координации по атомам кислорода) в дегидратированном состоянии являются места: I – центр гексагональной призмы с максимальным (6) числом атомов кислорода около катиона, II – центр свободного шестичленного кольца, соединяющего малую полость с большой, и III, вероятное расположение которого отвечает центру прямоугольника, построенного на мостике из трех четырехчленных колец (рис. 7.31). В гидратированном состоянии катионы,

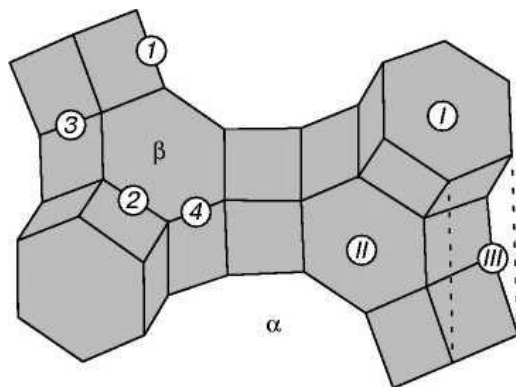


Рис. 7.31. Фрагмент структуры цеолита типа фожазита [27]

I-III – места локализации катионов,
1-4 – кристаллографические позиции атомов кислорода, α – большая полость, β – малая полость

окруженные сольватной оболочкой, размеры которой больше свободного диаметра шестичленного кольца, находятся в основном в центрах большой полости или двенадцатичленного кольца, соединяющего большие полости. При дегидратации в результате нагрева теряется сольватная оболочка и ионы малого диаметра, способные проходить через шестичленные окна, перемещаются в места I с максимальной координацией атомов кислорода, а также в места II.

Обычно цеолиты нестойки в кислых и щелочных средах и не выдерживают нагрева до высоких температур – 600-800°C (в присутствии воды более низких температур). На термическую стабильность цеолитов можно влиять изменением природы катионов. В частности, наличие катиона в центре I стабилизирует структуру. Полизарядные катионы более эффективно компенсируют общий отрицательный заряд гексагональной призмы, поэтому цеолит, содержащий такие ионы, способен выдерживать более высокие температуры. Причем, чем выше заряд катиона, тем выше термическая стабильность: ионы лантана более эффективны, чем кальция. Термическая стабильность также увеличивается с ростом отношения Si/Al.

Структура цеолитов оказывает решающее влияние на их адсорбционную способность. Обычно внешняя поверхность небольшой по размерам гранулы адсорбента составляет доли квадратного сантиметра, в то время как внутренняя поверхность благодаря сильно развитой системе пор может составлять сотни квадратных метров на 1 грамм адсорбента. Ажурность структуры цеолитов создает большой адсорбционный объем, а его геометрия определяет молекулярно-ситовые свойства. Более того, наличие катионов, играющих роль своеобразных акцепторных центров, обуславливает сильное взаимодействие адсорбируемых молекул с адсорбентом. Причем, цеолиты способны селективно извлекать различные ионы из растворов и обеспечивать их концентрирование. Эти качества определяют широкое использование цеолитов как ионообменников.

Цеолиты различных структурных типов обычно получают прямым синтезом из щелочных растворов. Для придания цеолитам определенных свойств, обеспечивающих их эффективное практическое использование, проводят различные операции их модифицирования, в частности, осуществляют ионный обмен в растворах солей. Так, довольно часто проводят замену ионов натрия на катионы кальция, редкоземельных элементов (РЗЭ) или аммоний. Кроме того, цеолиты подвергают деалюминированию, когда при их обработке специальными комплексообразователями часть атомов Al извлекается из

кристаллической структуры, в результате чего отношение Si/Al повышается.

Природные цеолиты образуют сравнительно крупные агломераты, в то время как синтетические цеолиты получаются в виде мелких кристаллов с размерами частиц порядка нескольких микрон (обычно 1-6 мкм), поэтому их применение в промышленности затруднено. Для того чтобы увеличить размеры образцов цеолитов, используют метод гранулирования, основанный на их экструдировании с определенным связующим веществом. Этот метод позволяет получить гранулы диаметром от 1 до 5 мм.

Ввиду особых свойств цеолитов, таких, как способность к обратимой адсорбции, наличие пор с входными отверстиями строго определенных размеров, большая величина внутренней поверхности, их перспективно использовать в следующих основных направлениях: разделение веществ в зависимости от размеров молекул; разделение веществ в зависимости от полярности молекул; разделение веществ с помощью ионообменного механизма. При этом к числу их возможных областей применения относятся: сушка газа или жидкости; очистка газа или жидкости; разделение смесей углеводородов различного строения; осушка воздуха; умягчение водных потоков от катионов тяжелых металлов и поглощение радионуклидов в атомной энергетике.

Среди разнообразных примеров промышленного использования цеолитов можно назвать: выделение и очистку нормальных парафиновых углеводородов, каталитические реакции углеводородов, сушку хладагентов, разделение компонентов воздуха, получение носителей для катализаторов, процессов вулканизации пластмасс и резины, извлечение радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, выделение двуокиси углерода и сернистых соединений из природного газа, получение вакуума с использованием цеолитных ловушек, отбор проб воздуха на больших высотах, выделение ферментов, разделение изотопов водорода, удаление примесей загрязняющих атмосферу, таких как двуокись серы.

Объемы производства цеолитов и производимой с их участием продукции непрерывно растут: в настоящее время с использованием цеолитов в год производится химикатов и моторных топлив на 1 трлн долл. Способность цеолитов к ионному обмену используют при создании моющих средств: в современных стиральных порошках содержится от 15 до 30% цеолитов. Во многих случаях цеолиты оказываются гораздо более эффективными по сравнению с такими широко известными адсорбентами, как активированный уголь или силикагель. Большой практический интерес представляет использование синтетических цеолитов в качестве основы катализаторов крекинга

нефтяных фракций, что позволяет значительно повысить эффективность процесса. Например, при аналогичных условиях на аморфном алюмосиликате при общей степени превращения сырья 65,1 об.% выход бензиновой фракции составляет 46,3 об.%, а на цеолитном катализаторе – 72,5 и 57,3 об. % соответственно. Этим достигается существенная экономия сырья.

7.5.3. Пористый кремний

Пористый кремний обладает уникальными свойствами, которые определяются плотной сетью наноразмерных пор в кристаллической матрице и развитой внутренней поверхностью этих пор. Поры образуются при электрохимическом травлении кремниевой пластины в электролитах на основе плавиковой кислоты HF. Типичная картина пор, полученная в кремнии после травления, показана на рис. 7.32.

Кремний является одним из немногих материалов полупроводниковой электроники, в котором возможно формирование пор. Поры удается создать



Рис. 7.32. Пористая структура кремния, полученная после травления [19]

и в других полупроводниках, а именно в SiC, SiGe, GaAs, GaP, InP, однако яркого проявления в них таких же, как в пористом кремнии, наноструктурных эффектов обнаружить не удалось.

Простейшая ячейка для проведения электрохимической обработки состоит из химически инертной ванны, наполненной раствором HF, в который помещают кремниевую пластину и платиновый электрод. Для инициирования электрохимического растворения на пластину кремния подают положительный (анодный) относительно платинового электрода потенциал. Процесс электрохимической обработки проводят при определенной плотности анодного тока, что позволяет получать требуемую пористость, толщину пористого слоя и обеспечить их воспроизводимость от процесса к процессу.

Если кремниевая пластина просто погружается в ванну на токоподводящем зажиме, остающемся над поверхностью электролита, то пористый слой образуется на обеих поверхностях и кромке пластины, контактирующих с электролитом. При этом имеет место неравномерное распределение плотно-

сти тока по поверхности пластины. Ее более глубоко погруженная часть находится под меньшим потенциалом, чем верхняя из-за резистивного падения напряжения в объеме самой пластины. В результате имеет место понижение плотности анодного тока от верхней части пластины к нижней, что приводит к соответствующей неравномерности свойств пористого слоя. Этот эффект наиболее сильно проявляется в слаболегированных высокоомных кремниевых пластинах.

Формирование пористого слоя с лучшей однородностью и только с одной стороны достигается в электрохимической ячейке с плоским электрическим контактом по всей поверхности кремниевой пластины. Одна из таких конструкций показана на рис. 7.33. В ней с электролитом соприкасается

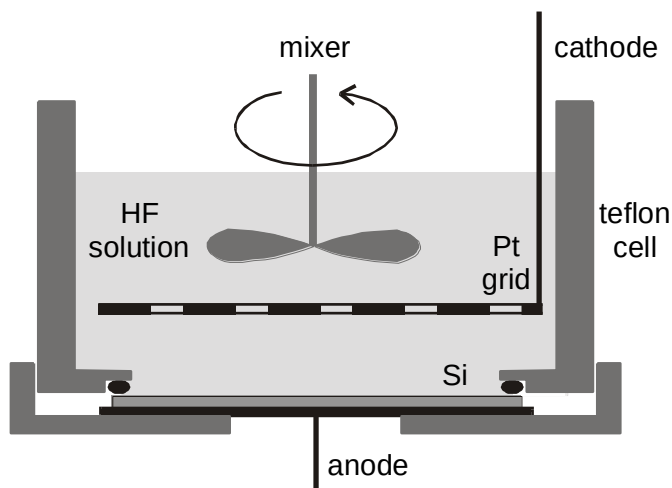
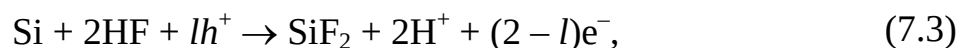


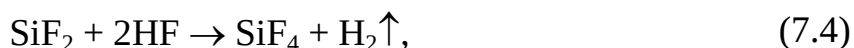
Рис. 7.33. Схема устройство однокамерной ячейки для электрохимического травления [21]

только одна сторона кремниевой пластины, а металлический или графитовый токоподводящий контакт прижимается к ее обратной стороне. Для низкоомного кремния (сопротивление ниже нескольких мОм·см) достаточно хорошая однородность пористого слоя по протравливаемой поверхности обеспечивается без специальной подготовки токоподводящей поверхности пластины. Для

высокоомного кремния на токоподводящую поверхность осаждают пленку металла или дополнительно легируют ее с целью улучшения электрического контакта и обеспечения равномерного протекания тока. Перемешивание электролита в процессе травления, удаляющее с поверхности пузырьки газообразных продуктов реакции, также улучшает однородность формируемого пористого слоя.

Химические превращения, ответственные за локальное электрохимическое растворение кремния в электролитах на основе HF, предполагают участие в них дырочно(h^+)-электронного(e^-) обмена, протекающего по следующей схеме:





где l – количество элементарных зарядов, участвующих в обмене на каждой ступени. Растворение кремния требует наличия в зоне реакции молекул HF (со стороны электролита) и дырок (в кремнии).

Для создания достаточного количества электронов и дырок в кремнии его поверхность в процессе травления часто облучают светом. Это особенно актуально для кремния n -типа проводимости и слаболегированного (ниже 10^{18} см^{-3}) p -типа. Газообразный водород и растворимое соединение SiH_2F_6 являются основными продуктами реакции. При травлении в чистых водных растворах HF пузырьки водорода прилипают к поверхности кремния, что приводит к неоднородности пористого слоя по глубине в различных местах поверхности пластины. Эффективному удалению пузырьков способствует введение в электролит смачивающих поверхностно-активных веществ. Таковыми свойствами обладает абсолютный этанол, который добавляют до концентрации не более 15 %. Другой подходящей добавкой является уксусная кислота, нескольких процентов которой достаточно для эффективного удаления пузырьков с поверхности протравливаемой пластины кремния и регулирования pH электролита.

Свойства пористого слоя, такие, как пористость, толщина, размер и структура пор, зависят от свойств кремния и условий электрохимической обработки. Наиболее значимыми факторами являются: тип проводимости, удельное сопротивление и кристаллографическая ориентация кремния, также как и концентрация HF в электролите, pH электролита и наличие в нем других соединений, температура, плотность анодного тока, освещенность обрабатываемой поверхности, перемешивание электролита и продолжительность обработки. Оптимальное управление процессом формирования пористого слоя и воспроизводимость характеристик от процесса к процессу требуют тщательного контроля этих факторов.

Слой пористого кремния может иметь один из двух принципиальных типов структуры (рис. 7.34).

В одном из них каналы пор имеют более – менее упорядоченную древообразную структуру, прорастающую от поверхности в объем. Такие поры обычно формируются в монокристаллическом кремнии с n -типом проводимости.

мости.

Другой тип структуры пористого слоя характеризуется хаотическим расположением пересекающихся пор, что типично для пористых слоев в *p*-типе монокристаллического кремния. Кроме того, в сильнолегированном кремнии (удельное сопротивление материала ниже 0,05 Ом·см) обоих типов проводимости поры представляют собой каналы диаметром порядка 10 нм, идущие практически перпендикулярно поверхности (рис. 7.34, а). В них пористость может достигать 60 %. В слаболегированном кремнии ситуация несколько иная. Пористый слой, сформированный в *p*-кремнии и в *n*-кремнии при подсветке, состоит из сети хаотично расположенных пор диаметром 2–4 нм (рис. 7.34, б). Достижимая пористость в этом случае выше. Поры в *n*-кремнии, протравленном в темноте, выглядят как параллельно расположенные цилиндры. Пористость таких слоев обычно ниже 10 %.

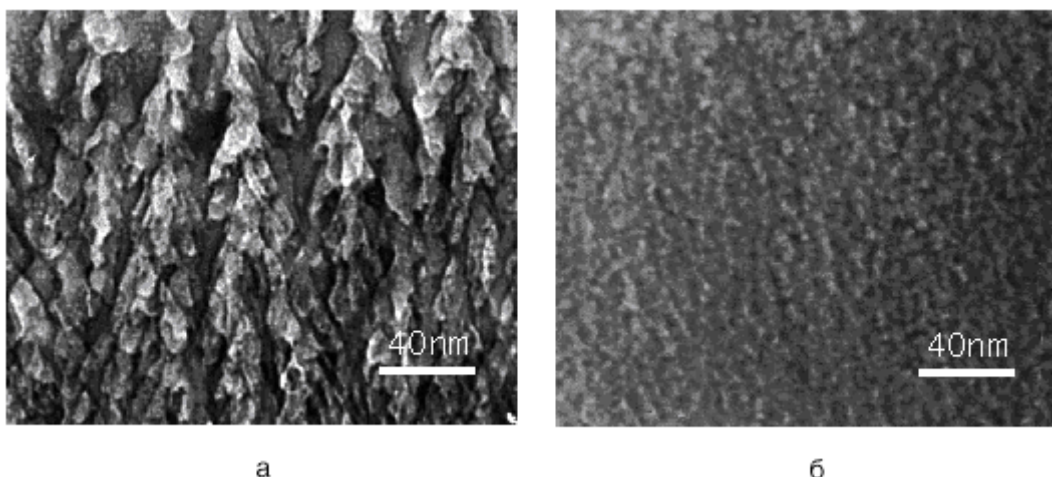


Рис. 7.34. Типичная морфология слоев пористого кремния [21]

а – монокристалл, анодированный в водном растворе плавиковой кислоты;
б – монокристалл, анодированный в концентрированной плавиковой кислоте

Влияние кристаллографической ориентации проявляется только в монокристаллическом кремнии с *n*-типом проводимости, в котором поры растут вдоль главных кристаллографических направлений. В других же случаях пористые слои, сформированные в аморфном, поликристаллическом и монокристаллическом кремнии с одним и тем же типом проводимости и одинаковой концентрацией основных носителей заряда, имеют одинаковые свойства, хотя их поведение при анодировании различно. Пористость увеличивается при увеличении плотности тока от 10 до 200 мА/см². Повышение концентрации HF в электролите снижает пористость. Толщина пористого слоя – от десятков нанометров до десятков микрометров, линейно зависит от продолжи-

тельности анодной обработки. Тонкопленочные маски из Si_3N_4 или других устойчивых к HF материалов используют для локального формирования областей пористого кремния в монокристаллической подложке по требуемому рисунку.

Интерес пористому кремнию возрос с 1990 года, когда были обнаружены его люминесцентные свойства. Люминесценцией представляет собой поглощение энергии веществом с последующим ее переизлучением в видимом (близком к видимому) диапазоне. Если переизлучение происходит за время менее 10^{-8} с, процесс называется флюоресценцией, а если наблюдается задержка переизлучения, то – фосфоресценцией. Обычный (не пористый) кремний обладает довольно слабой флюоресценцией между 0,96 и 1,20 эВ, т.е. на энергиях, близких к ширине запрещенной зоны, составляющей при комнатной температуре 1,125 эВ. Причиной такой флюоресценции в кремнии является переход электронов через запрещенную зону. Пористый кремний демонстрирует сильную, индуцируемую светом люминесценцию с энергиями заметно больше 1,4 эВ при комнатной температуре (300 К) [28]. Положение пика в спектре излучения определяется временем травления образца. Такие свойства фотоактивного кремния позволяют его использовать для создания дисплеев и других светоизлучающих приборов.

Предполагается, что механизм люминесценции пористого кремния связан с тем, что его первоначально монокристаллическая структура благодаря формированию сильно развитой плотной сетки пор преобразуется в ансамбль кристаллических наноструктур типа квантовых проволок и квантовых точек. Следует, однако, отметить, что в пористом кремнии не удастся создать упорядоченную наноструктурную систему, что накладывает определенный отпечаток на его практическое применение.

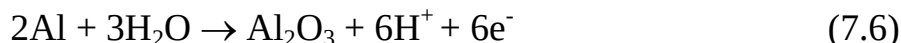
7.5.4. Пористый оксид алюминия

Пористый анодный оксид алюминия обладает уникальной “собственной” структурой, позволяющей изготавливать столбиковые, нитевидные, точечные, конусообразные и другие элементы с нанометровыми размерами, которые невозможно получить и воспроизвести известными методами микрообработки, в частности, литографии. Особенности структуры являются: возможность формирования пор с диаметром в диапазоне от субмикронного до нанометрового; вертикальное расположение пор с высоким аспектовым отношением (до 1000) на почти одинаковом расстоянии друг от друга; высокая воспроизводимость геометрических параметров структуры на образцах большой площади; возможность управления геометрическими размерами пор и ячеек пористого оксида путем изменения состава электролита и режимов электрохимической обработки.

Оборудование для получения анодных оксидов алюминия включает двухэлектродную ячейку с термостатированием и мешалкой, а также систему синхронного контроля за электрическими параметрами анодирования. Электрохимическая ячейка аналогична той, которая используется для анодирования кремния. Но так как используются неагрессивные электролиты, ячейка может быть изготовлена из стекла или металла, а катод из графита или любого, не растворяющегося в электролите металла или сплава, например, тантала, титана, алюминия, ниобия, стали.

Образование анодных оксидов из тонких пленок или массивного алюминия в жидких электролитах при электрохимическом анодном окислении (оксидировании) происходит в результате встречной миграции ионов Al^{+3} и O^{2-} в электрическом поле большой напряженности. Сложный процесс пористого анодного окисления алюминия целесообразно разделить на три стадии: 1) протекание реакции передачи кислорода от анионов или молекул раствора на анодируемый металл и возникновение первичного соединения алюминия с кислородом; 2) формирование сплошной тонкой оксидной пленки барьерного типа; 3) рост утолщенной пленки пористого типа. Донорами кислорода могут быть все кислородсодержащие ионы электролита (SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^-), а также недиссоциированные молекулы раствора и, прежде всего, молекулы воды. Так как при анодировании в водных растворах кислот (например, серной) не наблюдается восстановления кислоты (например, H_2SO_4 до SO_2 или элементарной серы), можно заключить, что анионы кислот (SO_4^{2-}) в водных растворах

электролитов являются только переносчиками кислорода, а основным донором кислорода являются молекулы воды. Реакция анодного окисления Al в общем виде



является суммарной ряда частных процессов, наиболее вероятным из которых является анодная ионизация Al на границе раздела металл-барьерная окисная пленка:



Образующиеся по этой реакции электроны уходят во внешнюю цепь, образуя ток анодирования. Ионы Al^{3+} мигрируют в электрическом поле оксида (в ионной решетке оксида) к внешней поверхности барьерного слоя.

При анодировании алюминия заметного выделения кислорода не происходит, поэтому процесс передачи кислорода на алюминий, который протекает на границе раздела барьерный слой-электролит, следует представить непосредственно как анодный процесс образования иона кислорода



а не процесс выделения кислорода на аноде



Ион кислорода, образующийся на поверхности барьерного слоя по реакции (7.8), может мигрировать в барьерном слое под действием электрического поля по направлению к металлу навстречу иону алюминия.

Толщина беспористого оксидного слоя зависит от напряжения формовки и составляет 1,4 нм/В в электролитах с pH, равным 5,5, не растворяющих оксид алюминия. Рассчитанный из этой величины градиент потенциала (U_f/h) соответствует критической напряженности электрического поля $E_{кр} = (7-8) \cdot 10^6$ В/см, ниже которой движение ионов алюминия и кислорода прекращается, а следовательно, прекращается и рост пленки.

Толщина пористой части пленки (если еще не достигнута предельная величина) зависит от количества электричества, прошедшего через анод, т.е. растет в соответствии с законом Фарадея. Толщина барьерного слоя в пористой пленке является функцией формирующего напряжения и в процессе аноди-

рования остается практически постоянной и пропорциональной 1,0 нм/В в большинстве используемых электролитов.

Образование пор начинается не одновременно по всей поверхности металла, а в энергетически выгодных местах, которыми могут быть места выхода дислокаций на поверхность, линии скольжения, границы зерен, примеси, структурные дефекты и др. Так, первоначальное распределение пор на поверхности алюминия случайно, хаотично и не подчиняется упорядочению. Одновременно с ростом пор на внешней поверхности на границе раздела металл–оксид начинает расти новый слой оксида, отдельные ячейки которого имеют вид полусферы. Вначале на поверхности металла возникают отдельные ячейки.

По мере роста напряжения формовки между имеющимися ячейками начинают образовываться новые, постепенно заполняя всю поверхность металла. Очевидно, что самые первые ячейки с полусферическим основанием не могут расти безгранично, так как размеры ячейки будут определяться приложенным напряжением и проводимостью пленки. Но в начальный момент размеры ячеек будут отличаться друг от друга, так как ячейки, возникшие позже, будут иметь меньше времени для роста, а центры ячеек будут расположены хаотично. После того как отдельные ячейки сомкнутся и покроют всю поверхность металла, возможным останется рост каждой ячейки только в глубину. В этих условиях ячейки, имеющие меньшую полусферу в основании (запоздавшие), будут иметь большую возможность для роста, так как имеют меньшую толщину барьерного слоя. Следовательно, они будут выравнивать свои размеры за счет остальных (соседних), т.е. процесс образования строго упорядоченной ячеистой структуры состоит в перестройке самих ячеек в период роста.

Таким образом, через несколько секунд (в порообразующем электролите) на поверхности металла вырастает барьерная пленка, внешний слой которой в результате воздействия электролита постепенно и непрерывно превращается в пористый оксид. Через поры осуществляется подход электролита к барьерному слою и таким образом поддерживается возможность дальнейшего формирования новых слоев оксида.

Рост и растворение оксида определяются (и усиливаются) локальным увеличением поля на дне пор. Этот механизм считается в настоящее время наиболее приемлемым. Для того чтобы объяснить тот факт, что поры возникают не сразу, а как только будет достигнута некоторая критическая толщина барьерного слоя, Гоар и Яхалом предположили, что для формирования пор

необходимо проникновение в оксид протона, который участвует в реакции растворения против анодного поля. А это возможно при уменьшении этого поля до некоторой характеристической величины (т.е. до достижения некоторой критической толщины барьерного слоя на дне поры).

Исследования показали, что и барьерные и пористые пленки развивают ячеистую структуру только по истечении некоторого времени $t_{\min}$, при котором ток имеет минимальное значение в режиме постоянного напряжения. В порообразующих электролитах это время равно примерно 2 с, в 3%-ном растворе тартрата аммония ($\text{pH} = 5,5$) $t_{\min} = 12$ мин, а в том же электролите ($\text{pH} = 7,0$) – 90 мин. В порообразующих электролитах минимум плотности тока в точке $t_{\min}$ соответствует началу формирования пор. Последующее увеличение тока ($U_f = \text{const}$) отражает утонение барьерного слоя на дне пор по мере их роста. Дальнейшая стабильность тока означает стабильность роста барьерной пленки (с постоянной анодирования $\sim 1,0$ нм/В) и поры растут (развиваются) преимущественно в пленке, а не за счет подложки (металла). По мере роста пор более развитые поры поглощают соседние, образуя новые поры.

Таким образом, в каждый данный момент потенциостатического анодирования имеет место распределение пор по размерам и формам. И только после некоторого времени диаметр пор становится постоянным. До этого момента он подчиняется распределению

$$d/1,31 - h \ln (d/1,31 + h)h = K(t - t_0), \quad (7.10)$$

где d – диаметр пор, h – толщина барьерного слоя, t – время анодирования, t_0 – время зарождения пор, K – постоянная анодирования.

Полная застройка оксидными ячейками поверхности металла происходит через несколько секунд (4-7 с) и в дальнейшем структура пленки не изменяется, если условия анодного окисления остаются постоянными. Толщина барьерного слоя изменяется только в первые секунды процесса, в дальнейшем оставаясь постоянной даже после длительного анодирования (часы).

На второй стадии происходит упорядочение ячеисто-пористой структуры путем доанодирования участков алюминия в тангенциальном направлении (между растущими оксидными ячейками). Замедление растворения можно объяснить снижением количества эжектируемых ионов алюминия и/или возрастанием вклада процессов встраивания в оксид анионных комплексов алюминия.

Так как электрическое поле около точки (единичная пора на начальном

участке) стремится быть сферическим, то передний фронт растущей оксидной ячейки также будет сферическим, если пора действительно является точечным источником. Но так как пора имеет конечный размер, передний фронт ячейки будет иметь форму сектора. После длительного анодирования и слияния отдельных ячеек образуются ячейки с цилиндрическими порами в центре и с промежуточными, сквозными металлическими столбиками с треугольным сечением (рис. 7.35).

Эти столбики на репликах с поверхности оксида выглядят как темные участки, увеличивая видимую плотность пор, которые также являются темными на фотографиях.

Остатки металла между ячейками все еще находятся в действующей электрической цепи и поэтому будут превращаться в оксид анодным способом до окончательного смыкания ячеек. Металл будет расходоваться в равной степени с каждой стороны под влиянием тока в порах трех окружающих ячеек. Когда весь металл из этих столбиков израсходуется полностью, слой оксида станет непрерывным, и ячейки приобретут форму гексагональных

призм, а не цилиндров. При таком преобразовании идеальной цилиндрической ячейки в плотно упакованный ряд гексагональных ячеек должна изменяться и форма пор. Поперечное сечение поры окончательно сформированной ячейки будет иметь форму шестиконечной звезды.

Изменение формы ячеек требует изменения формы дна оксидной ячейки в месте контакта с металлом. В месте соединения трех соседних ячеек металл находится под влиянием тока в этих трех ячейках (порах) и будет преобразовываться в оксид быстрее из-за более высокой плотности тока, получающейся в результате перекрещивающихся электрических полей.

Следовательно, дно единичной

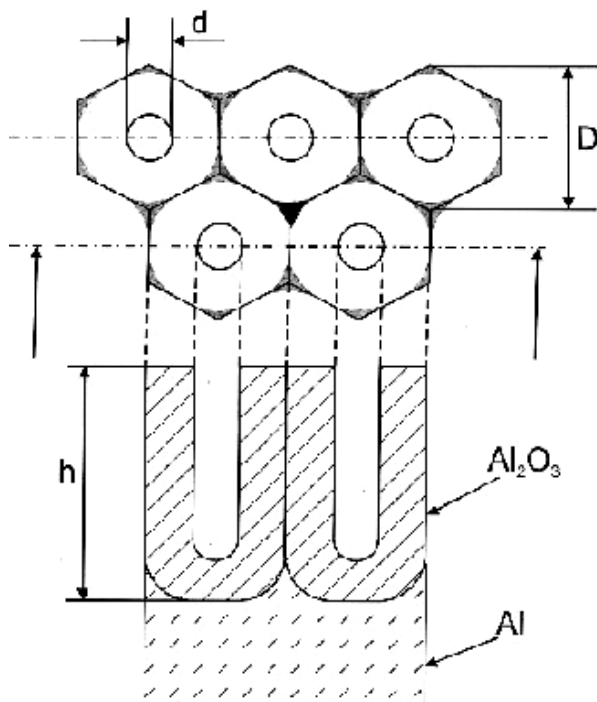


Рис. 7.35. Схематическое изображение фрагмента пористого оксида с плотно упакованными гексагональными ячейками в центре с порой [21]

d – диаметр поры, D – диаметр ячейки, h – высота поры (и пористого оксида)

ячейки в плотно упакованной регулярной структуре будет иметь больший радиус кривизны, чем в единичной, изолированной ячейке (от точечного источника). Плотность пор, определенная по репликам поверхности и по РЭМ-фотографиям, будет примерно одинаковой и соответствует действительной плотности пор.

Размер ячейки и для плотных, и для пористых электролитов является линейной функцией напряжения формовки и, кроме того, зависит от электролита через величину толщины оксида на каждый вольт напряжения (через постоянную анодирования). Диаметр поры определяется только типом электролита и не зависит от формирующего напряжения. Толщина барьерного слоя в основании оксидных ячеек для оксидов, сформированных в четырех различных электролитах (3%-ной хромовой, 15%-ной серной, 4%-ной фосфорной, 2%-ной щавелевой кислотах) примерно одного порядка.

Объем поры должен уменьшаться с увеличением напряжения формовки, так как размер ячейки при этом увеличивается, количество ячеек на единице площади уменьшается, а диаметр поры остается постоянным.

Таким образом, основные структурные параметры (размеры) пористого оксида будут пропорциональны только одному саморегулирующемуся, самоуправляемому, самоконтролируемому размеру – толщине барьерного слоя в устойчивом состоянии, т.е. толщине барьерного слоя полностью формованного оксида.

Интересным является тот факт, что ячеисто-пористая структура анодного оксида алюминия формируется и в барьеробразующих электролитах, например, в 3%-ном растворе тартрата аммония. Образованию пор в этих электролитах предшествует очень длительный период (в данном конкретном случае ~90 мин), в течение которого барьерный окисный слой утолщается, среднее поле в оксиде уменьшается до значения $E_{кр.}$, при котором возможна диффузия протонов в пленку оксида против поля и порообразование.

Учитывая значительное временное различие процессов, происходящих в барьеро- и порообразующих электролитах, можно считать, что поры, изображенные на рис. 7.35, имеют место на начальной стадии роста, и что через некоторое время (~32 ч) диаметр поры принимает постоянное значение, глубина поры становится линейной функцией времени анодирования, а сами поры принимают цилиндрическую форму (рис. 7.35, сплошные штриховые линии).

Скорость роста глубины пор (высота пор) не зависит от напряжения формовки. Глубина поры становится линейной функцией времени анодиро-

вания после 8 часов анодирования (формовки). РЭМ-фотографии показывают, что оксид является прозрачным на непрозрачном основании. Граница раздела оксид-электролит является фактически планарной и каждой поре соответствует ямка на поверхности металла. Каждая пора отделена от поверхности металла со всех сторон относительно однородным барьерным слоем. Этот слой немного тоньше в основании пор, чем по стенкам пор.

Анализ теоретических и экспериментальных результатов позволяет определить последовательность процессов при формировании структуры пористого оксида алюминия:

- образование беспористой пленки оксида алюминия барьерного типа;
- зарождение пор хаотично распределенных по поверхности;
- развитие пор и ячеек на границе раздела оксид-металл в барьерном слое;
- формирование регулярных ячеек и пор цилиндрической формы с постоянным диаметром за счет подложки (в глубину);
- формирование гексагонально-упорядоченных ячеек пористого оксида.

Первые стадии зарождения и роста пор достаточно полно исследованы в ранних (классических) работах по анодированию вентильных металлов. Однако процесс самоорганизации при росте пористого оксида наиболее наглядно проявляется на последней самой длительной стадии процесса. При этом образуются оксиды большой толщины, так как последняя прямо пропорциональна времени анодирования.

В последнее время интерес к пористому анодному оксиду алюминия повысился в связи с широкими возможностями формирования наноструктур на его основе. К таким структурам относятся столбики, наноточки, мембраны, сетки, нанонити, рельефные металлические поверхности и др.

Целый ряд экспериментальных исследований подтверждает формирование регулярной периодической структуры при длительном анодировании алюминия в специальных режимах.

Специальный режим анодирования предполагает жесткую фиксацию подложки, понижение температуры электролита вплоть до 0°C, циркуляцию электролита (для сохранения постоянства концентрации и pH), удаление пузырьков газа с поверхности подложки (посредством перемешивания электролита или добавления смачивателей). Все эти мероприятия позволяют проводить процесс анодирования очень длительное время – до 160 часов.

Другой специальный режим включает две стадии анодирования. На рис. 7.36 показаны метод двухступенчатого улучшения регулярности порис-

того оксида (А) и последовательность формирования матрицы наноточек (Б) с использованием аналогичного метода. Первая, длительная стадия анодирования, используется для формирования пористого оксида алюминия с регулярной пористой структурой из пленки алюминия (а). После селективного травления сформированного оксида на поверхности пленки металла остаются отпечатки дна ячеек регулярного пористого оксида (б). Эти участки (углубления) являются местами зарождения пор в металле (в) и формирования пористого оксида алюминия с более регулярной структурой (г) на второй стадии. Далее проводят осаждение защитного покрытия, например, нитроцеллюлозы, полиэфиримида в этилацетате, бутилацетате или гептане (д); удаление оставшегося непрокисленного слоя алюминия (е) и защитного слоя (ж). Следующей операцией является осаждение слоя золота через маску из пористого оксида на кремниевую подложку и селективное травление маски (з), после которого пленка золота остается только в порах оксида (процесс похожий на обратную литографию). Диаметр точек составляет 40 нм с интервалом 100 нм.

Углубления на поверхности металла можно создавать механически с помощью специальных прецизионных штампов (SiC Mold), как показано на рис. 7.36. В этом случае места зарождения будущих пор создаются искусственно на поверхности пленки алюминия (А) в строго определенном порядке (В). Последующее анодирование приводит к формированию регулярной пористой структуры (С). Однако этот вариант требует дополнительных затрат на создание штампов с микроскопическими выступами методом электронно-лучевой литографии. Данный режим используется при необходимости получения пористого оксида небольшой толщины, когда длительное анодирование (необходимое условие получения регулярной структуры) становится неприемлемым

Как уже говорилось, нанопористый оксид алюминия с регулярной структурой используют для формирования металлических и полупроводниковых наноточек и нанонитей. Возникающая в результате реализации эффекта самоорганизации и последующей электрохимической обработки сеть ячеек правильной гексагональной формы с управляемо варьируемым размером может быть использована в качестве масок для массивов мезоскопических структур. В качестве примера на рис. 7.37 приведены фотографии наноточек, изготовленных из пленки Ag, осажденной на Si через пористый оксид алюминия, предварительно подвергнутый электрохимической полировке. Такой оксид использовался как естественная маска, а сам процесс в литературе на-

зывают естественной литографией. Геометрические параметры маски (толщина, диаметр пор и расстояние между ними) и режим осаждения пленки серебра подбирали так, чтобы при селективном травлении оксида серебро оставалось только в порах матрицы (по аналогии с обратной “взрывной” литографией).

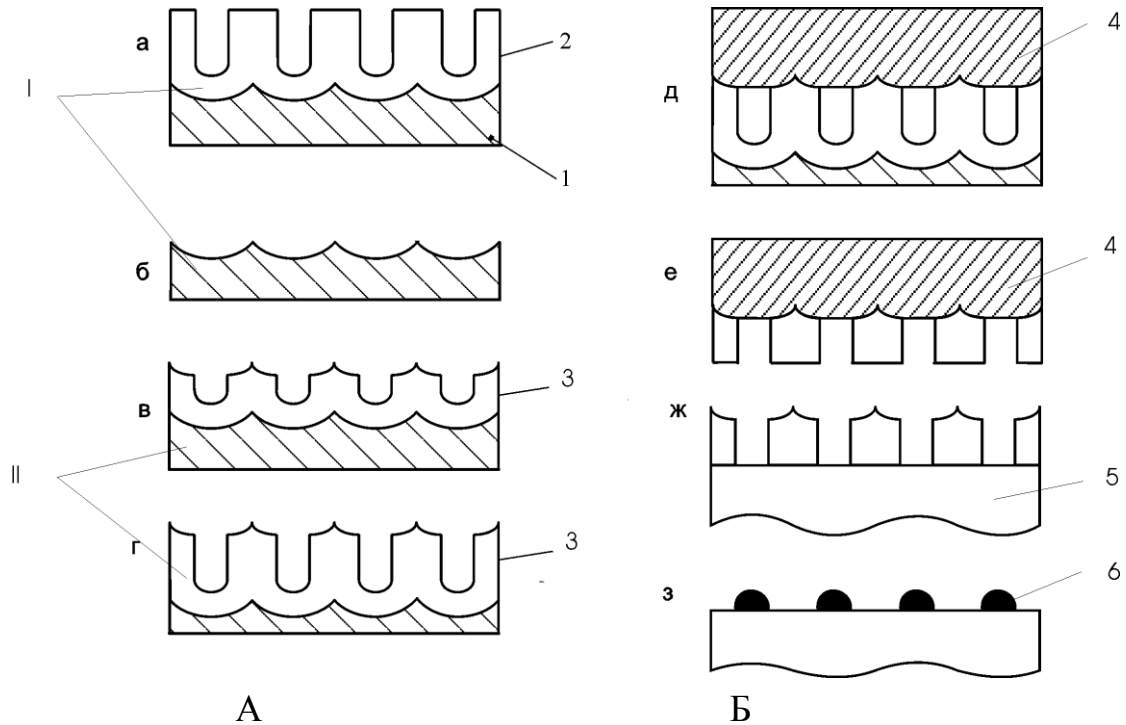


Рис. 7.36. Двухступенчатый режим формирования регулярной пористой матрицы из анодного оксида алюминия (А) и последовательность формирования матрицы наноточек (Б) [21]

1 – пленка алюминия; 2 – пористый оксид алюминия, сформированный на первой стадии анодирования; 3 – регулярная пористая матрица из пористого оксида алюминия, сформированного на второй стадии анодирования; 4 – защитное покрытие, 5 – кремниевая подложка; 6 – наноточки

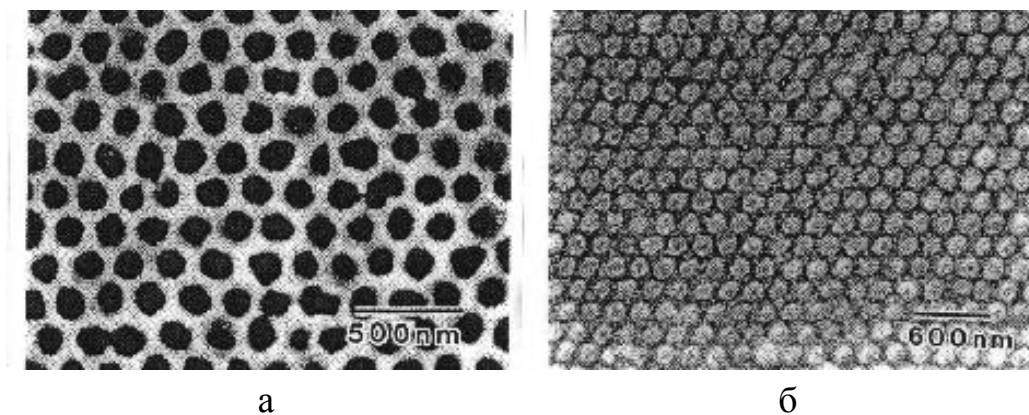


Рис. 7.37. РЭМ-фотографии сетки из пористого оксида алюминия (а) и Ag-точек на поверхности кремниевой подложки, сформированных осаждением пленки серебра через маску из пористого оксида алюминия (б) [21]

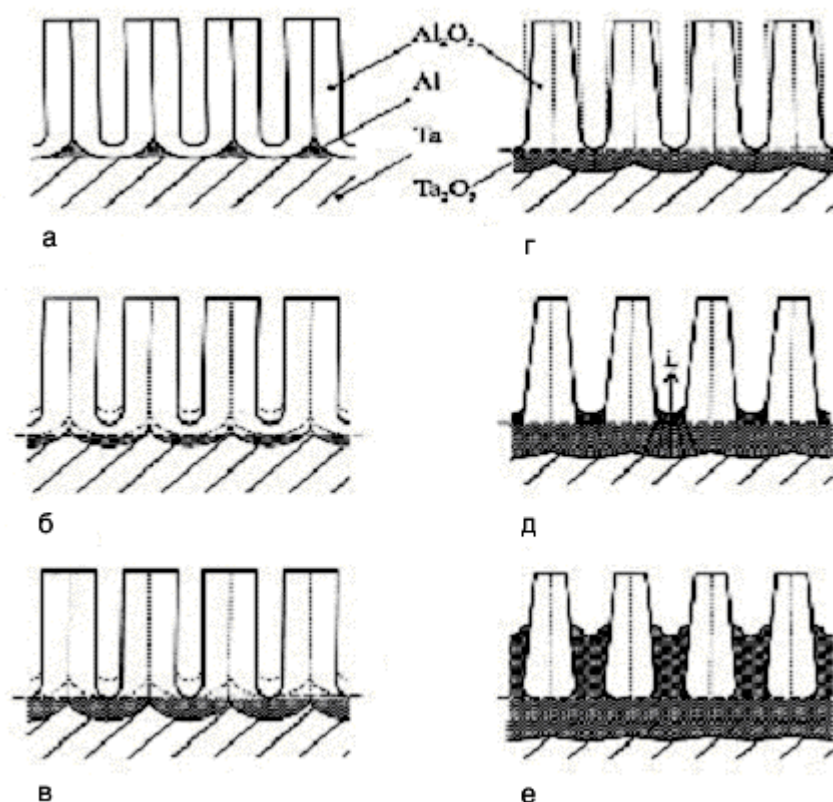


Рис. 7.38. Схема формирования столбиков Ta_2O_5 в матрице пористого оксида алюминия методом селективного двухступенчатого анодирования [21]

а – пористое анодирование пленки алюминия; б, в – электрохимическое травление барьерного оксида алюминия на дне пор; г, д – электрохимическая полировка оксида Al_2O_3 ; е – высоковольтное анодирование пленки тантала через пористую матрицу в буферных (не растворяющих оксид алюминия) электролитах

На рис. 7.38 приведена еще одна схема использования пористого оксида в качестве “естественной” маски при формировании столбиков, а на рис. 7.39 – фотографии столбиков, выращенных локально в отверстиях фоторезистивной маски диаметром 4 мкм. В зависимости от условий анодирования столбики могут иметь различную форму: цилиндрическую, с углублением в центре, конусообразную. Конусообразные столбики, плакированные металлом, например, титаном, вольфрамом или молибденом, могут быть использованы при изготовлении холодных катодов.

Другой вариант предполагает избирательное электрохимическое осаждение металла, в частности никеля, в поры пористого оксида или пористой матрицы, изготовленной на его основе из специальных органических материалов. Селективное осаждение никеля проводят с использованием Pt-микроэлектрода в электролитах следующего состава: $\text{Ni}(\text{OSO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (330 г/л), NiCO_3 (0,5 г/л) и H_3BO_3 (30 г/л) при комнатной температуре. Максимальная высота Ni-столбиков составляет 10 мкм, диаметр – 70 нм. Каждая

отдельная пора в пористой матрице Al_2O_3 выступает в качестве индивидуальной нанометровой электрохимической ячейки, а протекающий ток ограничивается областью, непосредственно примыкающей к поверхности Pt-электрода. Такой пространственно ограниченный ток может быть ответственным за процесс селективного осаждения никеля с пространственным разрешением, идентичным размеру острия микроэлектрода.

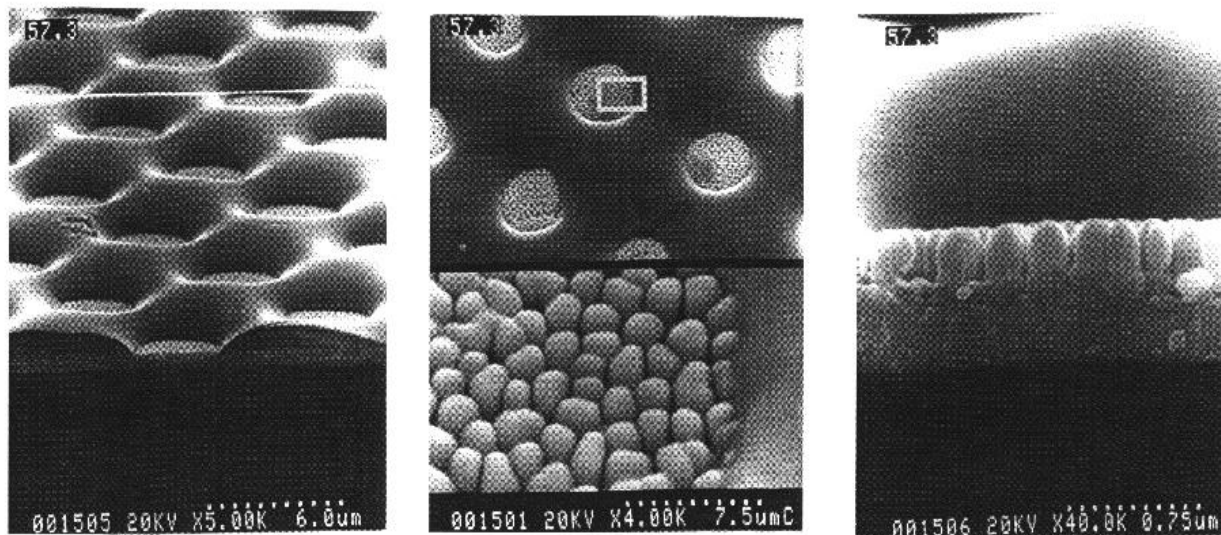


Рис. 7.39. РЭМ-фотографии столбиковых микроструктур, локально сформированных в отверстиях фоторезистивной маски через пористый оксид алюминия [21]

В результате многочисленных операций получают конусообразные острия. При диаметре апертуры 160 нм диаметр острий автоэмиссионных катодов может составлять 5–35 нм.

Многочисленные исследования, которые ведутся в этом направлении, должны привести к созданию матриц эмиссионных катодов для широкоформатных индикаторов.

На рис. 7.40 показан процесс формирования металлической решетки (сетки) с нанотверстиями (А–F), и РЭМ-фотографии Pt-сетки, изготовленной по этому маршруту: сначала формируют пористый оксид алюминия с регулярной пористой структурой в течение 160 часов при 0°C в 0,3-мольной щавелевой кислоте при постоянном напряжении 40 В (А). Длительный период анодирования при постоянном напряжении обеспечивает формирование почти идеальной упорядоченной структуры оксида, который в дальнейшем используется как маска.

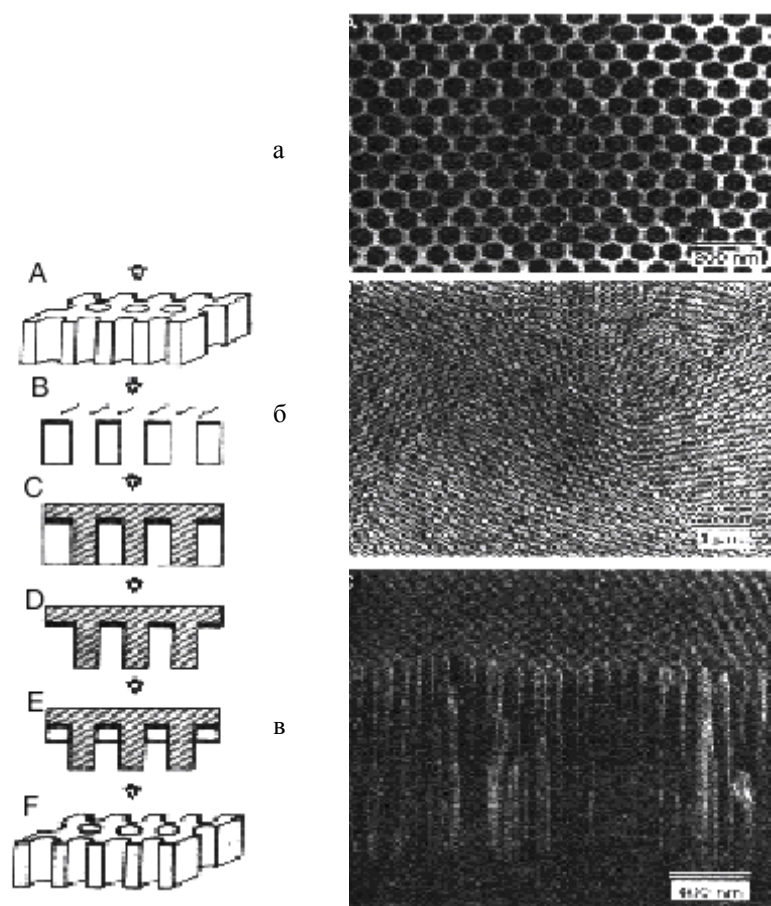


Рис. 7.40. Процесс формирования металлической сетки с наноотверстиями (А–F) и РЭМ-фотографии платиновой сетки с наноотверстиями [31]

а – вид сверху (большое увеличение); б – вид сверху (малое увеличение);
в – поперечное сечение

Далее методом вакуумного осаждения создают тонкий слой металла (В), который служит катализатором или электродом при последующем заполнении пор полиметилметакрилатом (ПММА), содержащим 5 вес.% бензолпероксида (С). Последний служит инициатором полимеризации ПММА в вакууме под действием ультрафиолетового излучения.

Затем удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе NaOH (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (Е). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с наноотверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслой.

Далее удаляют оксид алюминия в 10%-ном водном растворе NaOH (D) и проводят катодное осаждение платины в отверстия негативной маски из ПММА (Е). После получения слоя платины нужной толщины ПММА-матрицу удаляют в ацетоне (F). Точно так же изготавливают решетки с нано-

отверстиями из золота, используя метод электрохимического осаждения на затравочный подслои.

Рассмотренные структуры представляют интерес при разработке функциональных слоев для устройств оптоэлектроники, сенсорики, наноэлектроники, при изготовлении фильтров, мембран, фото- и эмиссионных приборов.

7.6. Наноаэрогели

Аэрогели – это пористые твердотельные материалы, структура которых представляет жесткий каркас с большим объемом внутренних пор, который в десятки раз превышает объем, занятый каркасом, т.е. самим материалом. Известны аэрогели на основе Li_2O , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , Cu_2O , ZrO_2 . Аэрогели состоят из фрактальных агрегатов, которые образуются в процессе фрактального роста отдельных частиц. Фракталами называют такие объекты, которые характеризуются расползающейся, разреженной структурой. Они содержат повторяющиеся на разных уровнях одинаковые структурные элементы и внешне напоминают снежинки. В процессе образования аэрогелей фракталы по мере разрастания соприкасаются друг с другом и срастаются, формируя жесткий каркас. С ростом фрактальных агрегатов в объеме аэрогеля возникают дополнительные пустоты и уменьшается объем, занятый веществом.

Наноаэрогели содержат каркасные прослойки нанометровой толщины. Среди них наибольшее распространение получил наноаэрогель SiO_2 .

Удельная площадь внутренней поверхности аэрогеля S выражается через радиус частиц r_0 :

$$S = \frac{3}{\rho_0 r_0}, \quad (7.11)$$

где ρ_0 – плотность материала аэрогеля. Отсюда для наноаэрогеля SiO_2 ($\rho_0 \sim 2,2 \text{ г/см}^3$) при $r_0 = 2 \text{ нм}$ имеем $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ (в действительности $S = 300 \dots 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ для большинства реальных аэрогелей) [4]. Радиус наночастиц SiO_2 находится в пределах от 4 до 10 нм, а максимальный размер нанопор составляет 35-120 нм. При нагревании наноаэрогеля SiO_2 до 1073К его структура практически не изменяется. Дальнейшее повышение температуры до 1500К приводит к укрупнению частиц от 4 до 20 нм, увеличению плотности от 0,14 до

1,4 г/см³ и уменьшению удельной площади поверхности от 740 до 36 м²/г. Благодаря сильно развитой пористой структуре нанозерогели можно эффективно использовать для хранения различных веществ.

С уменьшением плотности зерогеля его прочностные характеристики снижаются, так как сокращается число связей в зерогеле, создающих сопротивление внешнему воздействию. Скорость звука в зерогелях значительно ниже, чем в твердых телах и жидкостях, и даже ниже, чем в газах, поэтому зерогели могут найти эффективное применение в акустических линиях задержки. Зерогели имеют малую теплопроводность. Так, для нанозерогеля SiO₂ в интервале температур от 273 до 373К коэффициент теплопроводности составляет 10-20 мВт/м²·К (для сравнения, теплопроводность воздуха при 300К составляет 26 мВт/м²·К) [4]. Высокие звуко- и теплоизоляционные характеристики зерогели делают их перспективным конструкционным материалом.

Нанозерогели обладают хорошими эмиссионными свойствами. Так, при бомбардировке электронами с энергией несколько сот электрон-вольт в пористых пленках Al₂O₃ возникает вторичный эмиссионный ток, который в 1000 раз превосходит ток первичных электронов. Эффект вторичной электронной эмиссии возникает в результате лавинного размножения электронов в слоях пористого диэлектрика под действием электрического поля положительных зарядов, накопленных на поверхности пор диэлектрика. Заряженная частица в стенках поры образует электроны ионизации, часть которых, попав в поры, ускоряется под действием электрического поля и, приобретая дополнительную энергию, выбивает со стенок пор новые электроны. Так повторяется во всех поколениях вторичных электронов, в результате чего они внутри диэлектрического слоя размножаются лавинообразно. Благодаря высоким эмиссионным свойствам нанозерогели служат для создания детекторов электронного и ядерного излучения и многозарядных ионов, являются перспективным материалом для электронной техники.

Глава 8

НАНОПЛЕНКИ И НАНОПРОВОЛОКИ

К нанопленкам (нанопокрытиям) относятся двумерные образцы наноматериалов, которые характеризуются наноразмерной толщиной. В свою очередь, к нанопроволокам (наностержням, нановолокнам, нанонитям) относятся одномерные образцы наноматериалов, которые характеризуются наноразмерным диаметром. И нанопленки, и нанопроволоки могут быть подобны по строению объемным образцам наноструктурных материалов, в частности, им может быть присуща нанокристаллическая или нанокомпозиционная структура. Вместе с тем и нанопленки в силу их наноразмерной толщины, и нанопроволоки в силу их наноразмерного диаметра могут значительно отличаться от объемных образцов по свойствам.

Существуют разнообразные технологии получения нанопленок, которые аналогичны традиционным тонкопленочным технологиям. Среди них наиболее широкое распространение получили технологии осаждения вещества на подложку из парогазовой фазы или плазмы, а также из растворов. Кроме того, используются технологии обработки поверхности, основанные на таких процессах, как азотирование и гидрирование, обработка атомами бора или титана и т.п.

В технологиях осаждения вещества на подложку из парогазовой фазы или плазмы толщина и структура пленки могут регулироваться за счет изменения параметров потока осаждаемых атомов. Разновидностью этих технологий является ионно-стимулированное осаждение, когда используется, помимо пучка атомов или молекул для создания материала пленки, пучок высокоэнергетических ионов или лазерное излучение для активации поверхности. При этом возникает дополнительная возможность варьировать толщину и структуру пленки за счет изменения состояния поверхности подложки.

Среди технологий осаждения вещества на подложку из растворов особенно эффективно электролитическое (электрохимическое) осаждение, обеспечивающее расширенный спектр возможностей по регулированию параметров процесса осаждения.

На практике важная роль отводится технологиям осаждения, позволяющим получать эпитаксиальные нанопленки. Такие пленки формируются в процессе эпитаксии, т.е. в процесс роста, при котором кристаллическая ре-

шетка создаваемой пленки закономерно ориентирована относительно кристалла-подложки. Различают гомоэпитаксию, когда материалы пленок и подложки идентичны, и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества.

Технологии получения нанопроволок в своем первоначальном развитии основывались на результатах проводившихся с 1960-х годов исследований процессов роста нитевидных кристаллов (так называемых кристаллических усов, или вискеров), осуществляемых по механизму «пар – жидкость – кристалл» (ПЖК). Дальнейшее развитие технологий, связанных с реализацией ПЖК-механизма, привело к созданию нанопроволок различных материалов. Особенность формируемых таким образом нанопроволок состоит в том, что они имеют практически бездефектную монокристаллическую структуру. В 1990-е годы были разработаны технологии получения нанопроволок на основе процессов лазерной абляции.

Нанопленки и нанопроволоки разных типов могут иметь те или иные отличительные черты технологий своего получения. В настоящее время наибольшее распространение получили полупроводниковые нанопленки и нанопроволоки, находящие разнообразные применения в электронной технике, а также магнитные нанопленки и нанопроволоки, используемые для создания устройств магнитной записи. Весьма перспективными являются алмазоподобные и керамические нанопленки, служащие в качестве защитных покрытий рабочих поверхностей изделий, работающих в сложных условиях нагружения. Особое место в силу специфики свойств и технологии получения занимают пленки Ленгмюра—Блоджетт. Среди различных типов нанопроволок выделяются металлические нанопроволоки, обладающие специфическими электропроводящими свойствами. Большой практический интерес представляют основанные на процессах эпитаксии технологии формирования элементарных наноструктур типа квантовых пленок, квантовых проволок и квантовых точек.

8.1. Полупроводниковые нанопленки и нанопроволоки

Для получения полупроводниковых нанопленок наиболее широко используются технологии химического осаждения из газовой фазы и молекулярно-лучевой эпитаксии [1], которые первоначально были разработаны для создания тонкопленочных элементов в изделиях микроэлектроники.

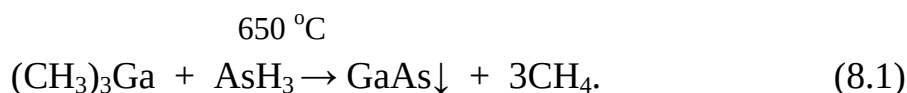
Химическое осаждение из газовой фазы применяется для создания полупроводниковых эпитаксиальных структур. Оно включает ориентированный рост монокристаллической пленки из материала, поступающего из газовой фазы, на подходящей для этих целей монокристаллической подложке. Газовая среда может содержать как пары кристаллизующегося материала, так и газообразные реагенты, способные в процессе химических реакций на подложке образовать необходимый для эпитаксиального роста материал. Осаждение пленок обычно проводится в проточных камерах, где газ-носитель, содержащий соответствующие реагенты, пропускается над нагретой монокристаллической подложкой. Химический состав, давление газа и температура подложки являются главными параметрами, контролирующими процесс осаждения и свойства осажденных пленок.

Среди разнообразия методов проведения химического осаждения из газовой фазы использование металлоорганических соединений в качестве исходных газообразных реагентов дает наилучший результат при создании совершенных сверхрешеток с резкой границей раздела и толщиной вплоть до одного монослоя. Термин “металлоорганика” относится к обширной группе соединений, имеющих химические связи металл-углерод, а также металл-кислород-углерод и координационные связи между металлами и органическими молекулами. В практике химического осаждения пленок из металлоорганических соединений преимущественно используются алкилы металлов с метиловой (CH_3) и этиловой (C_2H_5) группами радикалов (большинство из них – это жидкости при комнатной температуре). Их вводят в реакционную камеру в потоке газа-носителя, предварительно насыщенного парами данного соединения в барботере, где газ-носитель проходит (“пробулькивает”) через жидкое металлоорганическое соединение. Осаждение может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении реагентов в камере.

Установка для химического осаждения из металлоорганических соединений показана на рис. 8.1 в варианте, типичном для осаждения GaAs и гетероструктур GaAlAs.

Триметилгаллий $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и триметилалюминий $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ служат источником металла третьей группы. Элементы пятой группы обычно вводятся в форме гидридов, таких как AsH_3 , как это показано на рисунке. В качестве газа-носителя чаще всего применяют водород, чтобы предотвратить неконтролируемый пиролиз алкилов и гидридов. Химические превращения, происхо-

дящие на нагретой поверхности подложки, схематически можно представить следующей реакцией:



Акцепторные примеси, такие как Zn или Cd, могут быть введены в реакционную камеру в составе алкилов, а донорные, такие как Si, S, Se, – в составе гидридов. Для осаждения пленок полупроводниковых нитридов третьей группы (AlN, GaN, InN) в качестве источника азота используется аммиак NH_3 .

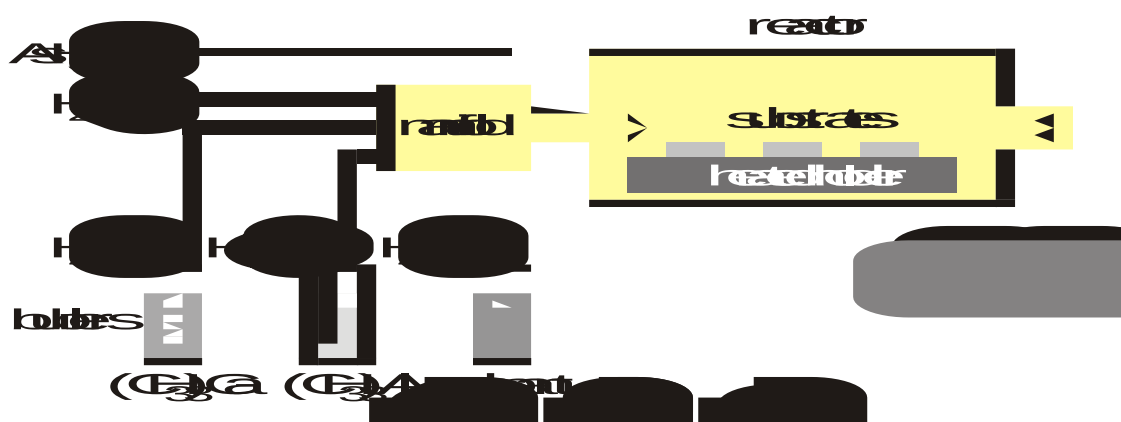


Рис. 8.1. Принципиальная компоновка установки для химического осаждения пленок из газовой фазы металлорганических соединений [1]

Для формирования резких границ раздела путем изменения химического состава осаждаемого материала или легирующей примеси необходимо быстро изменять состав газовой смеси в реакционной камере. Для этого объемы смесительной камеры и самой реакционной камеры должны быть минимизированы. Изменение состава газовой смеси должно происходить без изменения общего потока газа через реакционную камеру. Наиболее резкие межфазные границы удастся сформировать с использованием режимов скоростного нагрева, когда продолжительность поддержания подложки при необходимой для осаждения температуре ограничена 30-60 с. При этом значительно уменьшается диффузионное перераспределение компонентов в окрестностях границ раздела.

Химическое осаждение из газообразных металлорганических соединений обеспечивает осаждение практически всех бинарных, тройных и четверных полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с высокой степенью их стехио-

метричности. Этот метод успешно применяется и для осаждения других полупроводников, таких как $A^{II}B^{VI}$, а также оксидов. При помощи этого метода формируются не только сплошные эпитаксиальные пленки, но и квантовые шнуры и квантовые точки.

Главным преимуществом метода химического осаждения является возможность одновременной обработки большого количества подложек, что как нельзя лучше соответствует требованиям массового производства. Ограничением метода является трудно контролируемое загрязнение материала пленок углеродом, а также необходимость принимать серьезные меры безопасности при работе с гидридами, которые токсичны и взрывоопасны.

Молекулярно-лучевая эпитаксия появилась как развитие метода химического осаждения пленок в сверхвысоком вакууме. Отметим, что давление остаточных газов ниже 10^{-7} Торр считается высоким вакуумом, а область давлений 10^{-11} Торр и ниже относится к сверхвысокому вакууму. Длина свободного (без взаимных соударений) пробега атомов и молекул в таких условиях достигает десятков метров.

При молекулярно-лучевой эпитаксии реагенты вводятся в рабочую камеру в виде молекулярных или атомных потоков. Эти потоки формируются испарением материала внутри замкнутой ячейки с очень малым выходным отверстием. Она называется эффузионной, или ячейкой Кнудсена. Испаренные внутри нее молекулы и атомы, выходя из отверстия малого диаметра в сверхвысокий вакуум, движутся без соударений, т.е. баллистически, создавая таким образом направленные хорошо коллимированные потоки частиц.

Для молекулярно-лучевой эпитаксии обычно используют несколько эффузионных ячеек – по одной ячейке на каждый конгруэнтно испаряющийся, (т.е. без нарушения стехиометрии), материал. Кроме ячеек для осаждения самих материалов должны быть также источники легирующих примесей. Наряду с испарением осаждаемого материала внутри эффузионной ячейки, молекулярные потоки могут формироваться по такому же принципу и из паров или газообразных соединений. Для этого их вводят в сверхвысоковакуумную камеру через специальные подогреваемые сопла.

Конструкция типичной установки для молекулярно-лучевой эпитаксии схематично показана на рис. 8.2. Испаряемые из эффузионных ячеек соединения и легирующие примеси конденсируются на обогреваемой подложке. Вакуумный шлюз позволяет менять подложки, сохраняя сверхвысокий вакуум. Вращением подложки обеспечивается однородность состава и структуры

напыляемых слоев, индивидуальная толщина которых может составлять от нескольких нанометров до долей микрона.

Конденсация атомов и молекул в требуемых стехиометрических соотношениях на нагретой подложке, в принципе, представляет достаточно сложную задачу. Однако проведение осаждения в сверхвысоком вакууме по-

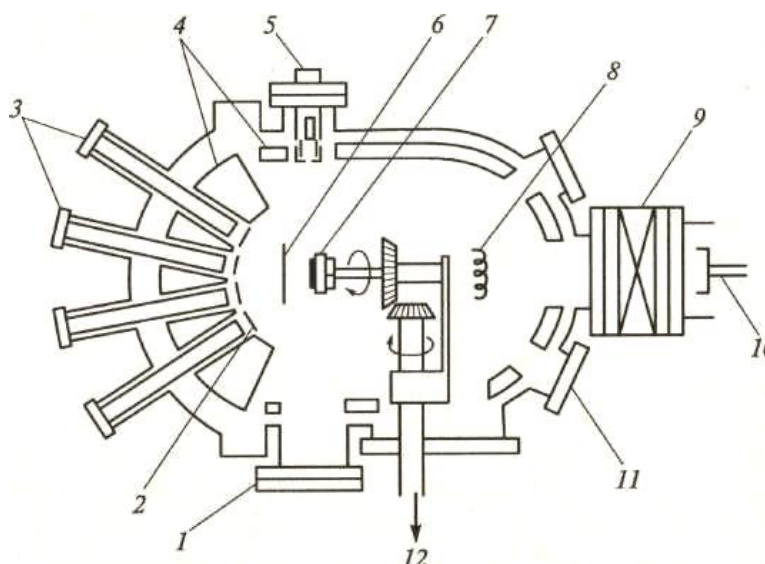


Рис. 8.2. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху) [2]

1 — экран; 2, 3 — соответственно заслонки и фланцы эффузионных ячеек; экраны; 5 — дифрактометр; 6 — заслонка; 7 — подложка на вращающемся держателе; 8 — ионизационный индикатор; 9 — шлюзовой клапан; 10 — вакуумный шлюз для смены образцов; 11 — смотровое окно; 12 — двигатель для вращения подложки

но-лучевому осаждению.

При осаждении одного материала на подложку из другого материала возможно три варианта формирования поверхностных структур (рис. 8.3).

Это послойный рост сплошной пленки (двухмерный рост) — режим Франка-Ван-дер-Мерве, образование и рост островков (трехмерный рост) — режим Волмера-Вебера и комбинированный режим — режим Странско-го-Крастанова, когда изначально пленка растет послойно, а затем трансформируется в островковую структуру. Режим формирования поверхностных структур определяется рассогласованием параметров решеток подложки и наносимого материала, а также соотношением поверхностной энергии и

звоняет использовать современные методы ионного и электронного исследования твердого тела прямо в процессе осаждения или непосредственно после его завершения.

Молекулярно-лучевая эпитаксия широко применяется для формирования высококачественных сверхрешеток. Следует напомнить, что для этих целей подходит и более производительный метод химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений. Однако по дефектности, составу неконтролируемых примесей и резкости межфазных границ этот метод уступает молекулярно-

энергии границы раздела этих материалов. Формирование эпитаксиальных пленок происходит в неравновесных условиях, что затрудняет их анализ и интерпретацию по энергетическим критериям. Кинетические эффекты, контролируемые температурой подложки и скоростью осаждения материала, существенно влияют на характер формирования поверхностных структур. Тем не менее, энергетические соображения, рассматриваемые ниже, полезны для многих практических случаев, поскольку, по крайней мере, предсказывают поведение различных систем в равновесных и квазиравновесных условиях.

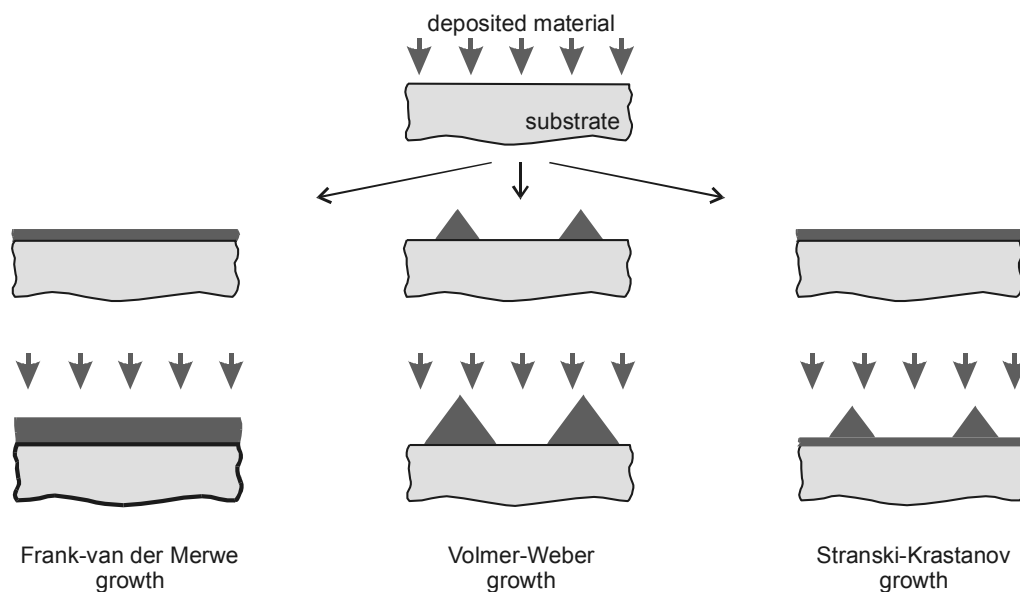


Рис. 8.3. Режимы роста нанопленок [1]

Однородные напряженные эпитаксиальные пленки начинают расти послойно, даже когда имеется рассогласование решеток наносимого материала и подложки. Накопление энергии в напряженном состоянии по мере увеличения толщины пленки неизбежно ведет к образованию островков, что понижает общую энергию в системе. Такие превращения происходят при эпитаксии в режиме Странского-Крастанова. При этом образуются самоорганизующиеся нанокристаллические эпитаксиальные островки на монокристаллической подложке (рис. 8.4). Переход от двухмерного послойного роста сплошной пленки к трехмерному росту островков (2D→3D переход) имеет место, когда межатомные расстояния в кристаллической решетке осаждаемого материала больше, чем в решетке подложки. Островковая структура энергетически более благоприятна для релаксации напряжений, нежели слоистая. Релаксация напряжений в двумерном слое может осуществляться только в

направлении, перпендикулярном плоскости этого слоя. В островке напряжения имеют возможность релаксировать как в самом островке, так и вокруг него.

Рассмотрим поведение общей энергии системы, образуемой рассогласованными кристаллическими решетками, в зависимости от продолжительности нанесения материала, полагая, что скорость нанесения материала мала для проявления динамических эффектов. Изменение общей энергии для этого случая схематически показано на рис. 8.5. Материал, подвергающийся сжатию на подложке, наносится с постоянной скоростью вплоть до момента времени, обозначенного X. Различимы три основных периода, обозначенных А, В и С.

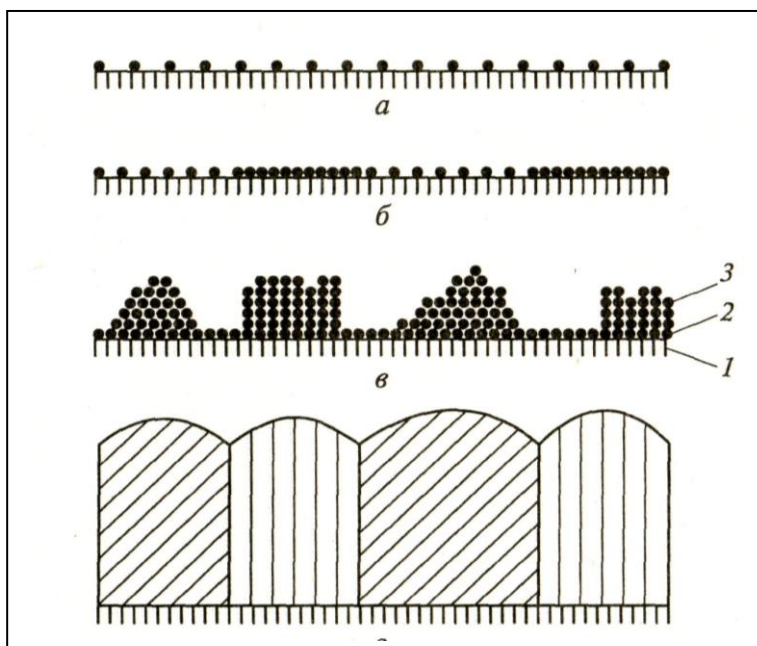


Рис. 8.4. Схема структурно-морфологических превращений пленок в механизме роста по Странскому-Крастанову [2]

а, б — образование слоев; в — образование островков;

г — поликристаллическая пленка

1 — подложка; 2 — монослойное покрытие; 3 — островки

В начальный период А послойным ростом формируется двухмерная эпитаксиальная пленка. Поверхность подложки идеально смочена наносимым материалом. Упругие напряжения линейно возрастают с увеличением объема нанесенного материала. В момент времени t_{cw} смачивающий слой достигает критической толщины, когда послойный рост становится метастабильным. При дальнейшем поступлении материала создаются суперкритические условия, в которых все еще сплошной эпитаксиаль-

ный слой готов к разрыву и переходу в режим роста трехмерных островков по механизму Странского-Крастанова. Временной диапазон существования метастабильного состояния определяется высотой энергетического барьера для этого перехода E_a .

Период В, представляющий 2D→3D-переход, т.е. фрагментацию суперкритического смачивающего слоя, начинается, когда накопленной упругой энергии становится достаточно для преодоления энергетического барьера этого перехода в момент времени X. Предполагается, что, уже начавшись,

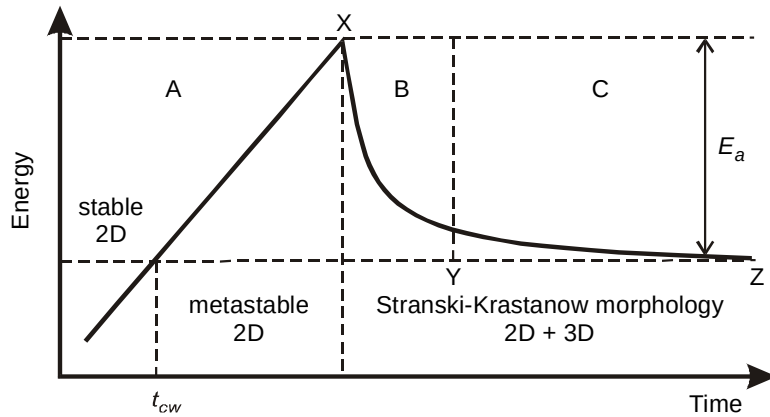


Рис. 8.5. Изменение во времени полной энергии эпитаксиальной структуры, растущей в режиме Странского–Крастанова [1]

2D→3D-переход может продолжаться без дальнейшего поступления материала, используя материал, запасенный в суперкритическом смачивающем слое. Период В включает две стадии – зарождение островков и их последующий рост. Флуктуации толщины пленки или напряжений по поверхности подложки

приводят к зарождению островков в определенных местах. Толщина смачивающего слоя, при которой начинается спонтанное зарождение островков, зависит от рассогласования параметров решеток материалов, а также от наносимого материала и от анизотропии свойств подложки. Например, при эпитаксии германия на монокристаллическом кремнии это происходит, когда толщина германия превышает несколько монослоев. Для контролируемого расположения островков в определенных местах подложки ее подвергают предварительной обработке для создания на ее поверхности неоднородностей, служащих центрами зарождения.

Стадия зарождения определяет поверхностную плотность островков. Образование первого сверхкритического зародыша немедленно приводит к фрагментации всего смачивающего слоя. Предполагаемое распределение напряжений в окрестности островка показано на рис. 8.6.

Поверхность островка благоприятна для понижения напряжений, максимальная величина которых – у границы с подложкой. Благодаря релаксации напряжений в объеме островка, на поверхности они минимальны. Островок имеет монокристаллическую напряженную бездислокационную структуру.

Последующий рост островков стимулируется избытком материала в суперкритическом смачивающем слое, предшествовавшем фрагментации. Он

характеризуется скоростями в десятки раз большими обычных скоростей роста при данной температуре. В процессе роста четко определяются низкоиндексные плоскости $\{11n\}$ ($n = 0, 1, \sim 3$), скорость роста на которых ограничена. В результате островки приобретают пирамидальную форму с $\{113\}$ или $\{110\}$ гранями или форму усеченных пирамид. Хотя растущие островки когерентны с подложкой, не исключено появление некогерентных островков и дислокаций несоответствия в островках на границе с подложкой, если скорость поступления материала на подложку слишком велика.

Дальнейший рост островков в пределах периода С происходит по механизму дозревания. Система уже растратила большую часть энергии, запасенной в упругих напряжениях. Разность в свободной энергии между большими и маленькими островками приводит к медленному росту больших островков за счет поглощения маленьких. Этот процесс контролируется поверхностной диффузией.

Практический интерес к полупроводниковым нанопленкам обусловлен, прежде всего, проявлением в них квантовых эффектов. Для получения квантовых пленок широко используют рассмотренные выше процессы эпитаксиального осаждения.

Процессы эпитаксиального осаждения, осуществляемые при определенных условиях, могут быть пригодны для получения квантовых проволок, а также квантовых точек [3].

Для создания квантовых проволок используется эпитаксиальное осаждение в режиме Франка–Ван-дер-Мерве, при котором становится возможным формирование самоорганизующихся квантовых проволок на вицинальных поверхностях кристаллов. Вицинальными называют поверхности, которые не являются равновесными для данного кристалла. Обычно это поверхности, слегка разориентированные относительно низкоиндексных плоскостей кристалла – на практике чаще всего используют разориентацию относительно

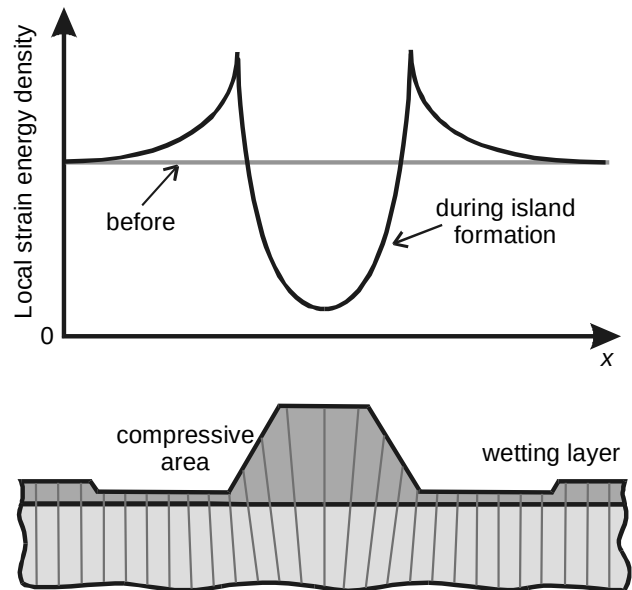


Рис. 8.6. Локальные напряжения на границе с подложкой и деформация решетки в когерентном островке [1]

(001) и (311) плоскостей. Рис. 8.7 иллюстрирует основные этапы формирования методом самоорганизации встроенных квантовых проволок с использованием вицинальной поверхности кристалла.

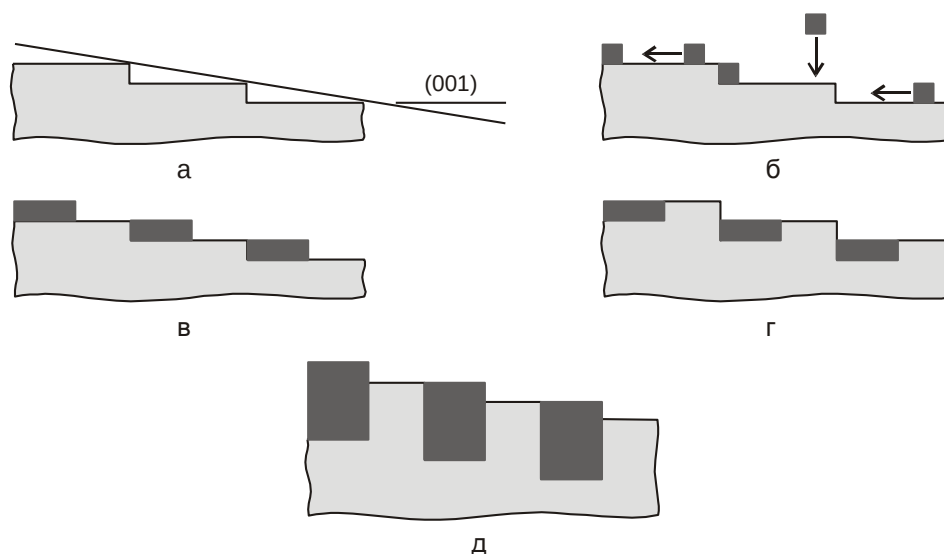


Рис. 8.7. Создание квантовых проволок самоорганизацией в процессе эпитаксиального роста на вицинальной поверхности [1]

а – подготовленная вицинальная поверхность; б – нанесение материала шнура; в – нанесение половины монослоя материала шнура; г – добавление материала подложки до полного монослоя; д – встроенный квантовый шнур, созданный повторением в и г

Подготовленная вицинальная поверхность состоит из равнодистанционно расположенных террас, плоскость которых совпадает с одной из низкоиндексных плоскостей кристалла. Высота каждой террасы соответствует одному моноатомному слою. Создание квантовых проволок начинают с нанесения материала, из которого будет формироваться проволока. Температуру подложки выбирают таким образом, чтобы обеспечить достаточную диффузионную подвижность атомов наносимого материала на поверхности подложки. Осажденным атомам энергетически более выгодно прикрепляться к ступеньке террасы, нежели находиться на ее поверхности. Количество наносимого материала составляет лишь долю от той величины, которая необходима для покрытия подложки сплошным моноатомным слоем. Это необходимо для того, чтобы оставить место на террасе для заполнения материалом подложки, что и делается после прекращения подачи материала проволоки. Нанесение материала подложки продолжают до полного восстановления террас, которые при этом становятся на один моноатомный слой толще. Нанесение материала проволоки, а затем подложки повторяют несколько раз, обес-

печивая, таким образом, создание квантовой проволоки, встроенной в подложку.

Для создания квантовых точек используется эпитаксиальное осаждение в режиме Странского-Крастанова. Эта технология позволяет получать квантовые точки размером 2-40 нм из полупроводников $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, SiGe, Ge. Они достаточно однородны по размеру. В них нет дислокаций несоответствия, поскольку благодаря трехмерной релаксации напряжений в окрестностях островка его высота может превышать критическую толщину для псевдоморфного роста. Разработано несколько методов для наномасштабного позиционирования мест зарождения островков, использующих эпитаксиальное осаждение в окна маски, созданной электронно-лучевой или зондовой литографией. Известны и безмасочные методы контролируемого создания центров зарождения островков зондом сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Один из них, используемый для формирования квантовых точек из InAs, показан на рис. 8.8.

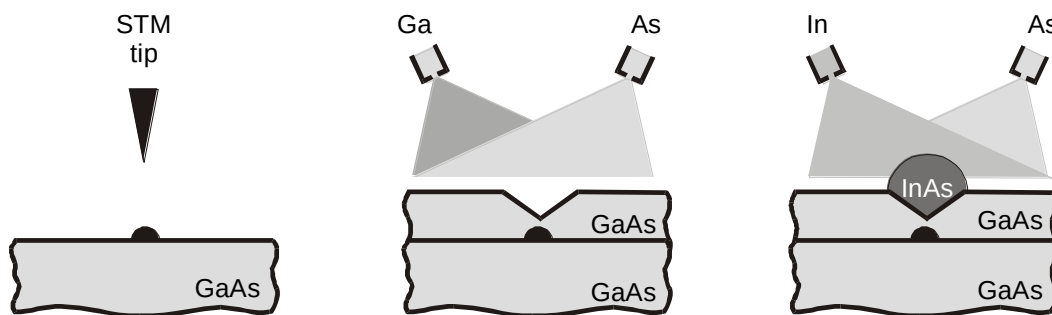


Рис. 8.8. Самоорганизация квантовых точек из InAs/GaAs в местах, отмеченных зондом сканирующего туннельного микроскопа, в процессе эпитаксиального осаждения в режиме Странского-Крастанова [1]

Процедура начинается с нанесения материала с острия вольфрамового зонда на поверхность GaAs подложки подачей на зонд нескольких импульсов напряжения. Сканируя зонд вдоль поверхности подложки, наноразмерные образования создают в местах желательного расположения квантовых точек. Нанесенный материал должен быть стабилен в парах мышьяка при температурах до 610 °С, поскольку он действует в качестве наномаски при последующем эпитаксиальном осаждении GaAs. На начальных этапах эпитаксии GaAs сформированные ранее nanoостровки остаются непокрытыми, однако при увеличении толщины осажденного GaAs они постепенно закрываются за счет бокового роста над островком. Над островками образуются пирами-

дальние впадины. Затем проводят эпитаксиальное осаждение InAs. Зарождение и рост самоорганизующихся островков из этого материала происходит исключительно в этих впадинах.

На рис. 8.9 представлено изображение в сканирующем туннельном микроскопе сформированной таким образом наноструктуры. Повторение опера-

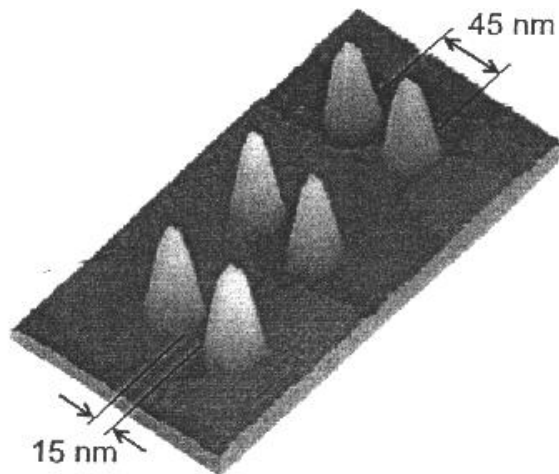


Рис. 8.9. Изображение квантовых точек из InAs на GaAs, созданных самоорганизацией [1]

Каждая точка имеет высоту 6 нм и диаметр основания 30 нм

ций нанесения GaAs и InAs позволяет создавать многослойные структуры с квантовыми точками из InAs, встроенными в GaAs. Причем квантовые точки в них располагаются строго друг над другом в местах, обозначенных предварительным нанесением маскирующего материала с зонда. На рис. 8.10 показана схема литографического процесса получения квантовой проволоки или квантовой точки из квантовой ямы (например, слоя GaAs), расположенной на подложке, а на рис. 8.11 – основные стадии этого процесса

Для получения полупроводниковых нанопроволок типа вискероов наиболее широко используются технологии, основанные на ПЖК-механизме, суть которого сводится к следующему [5,6]. Представим, что на монокристаллической подложке кремния

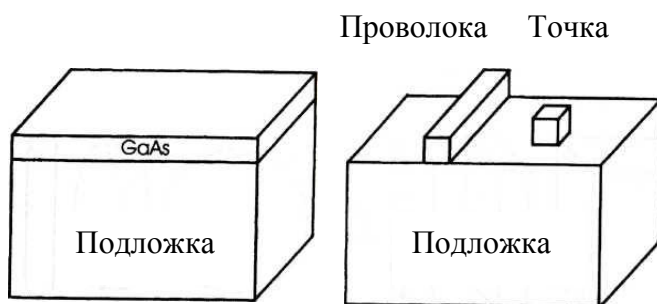


Рис. 8.10. Схема литографического процесса получения квантовой проволоки или квантовой точки из квантовой ямы [4]

а – квантовая яма (слой GaAs) на подложке,
б – квантовая проволока или квантовая точка, полученная технологией литографии

ориентации (111) расположена частица золота. При нагреве эта частица в соответствии с фазовой диаграммой Au–Si (температура эвтектики $\sim 370^\circ\text{C}$) сплавляется с подложкой, образуя каплю раствора-расплава Si в Au (рис. 8.12). Введем в газовое пространство над каплей реакционную смесь, например, $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$. Молекулы этой

смеси адсорбируются на поверхности капли, в результате чего раствор Si в Au оказывается пересыщенным, из него выделяется Si, который осаждается на границе с подложкой. По мере развития процесса осаждения капля отодвигается от подложки, и под ней растет столбик Si, продолжая эпитаксиально подложку, причем, диаметр столбика приблизительно равен диаметру капли и может достигать до 100 нм и менее. Подобная ситуация реализуется и для других полупроводников, например GaAs, InP, CdS, ZnSe.

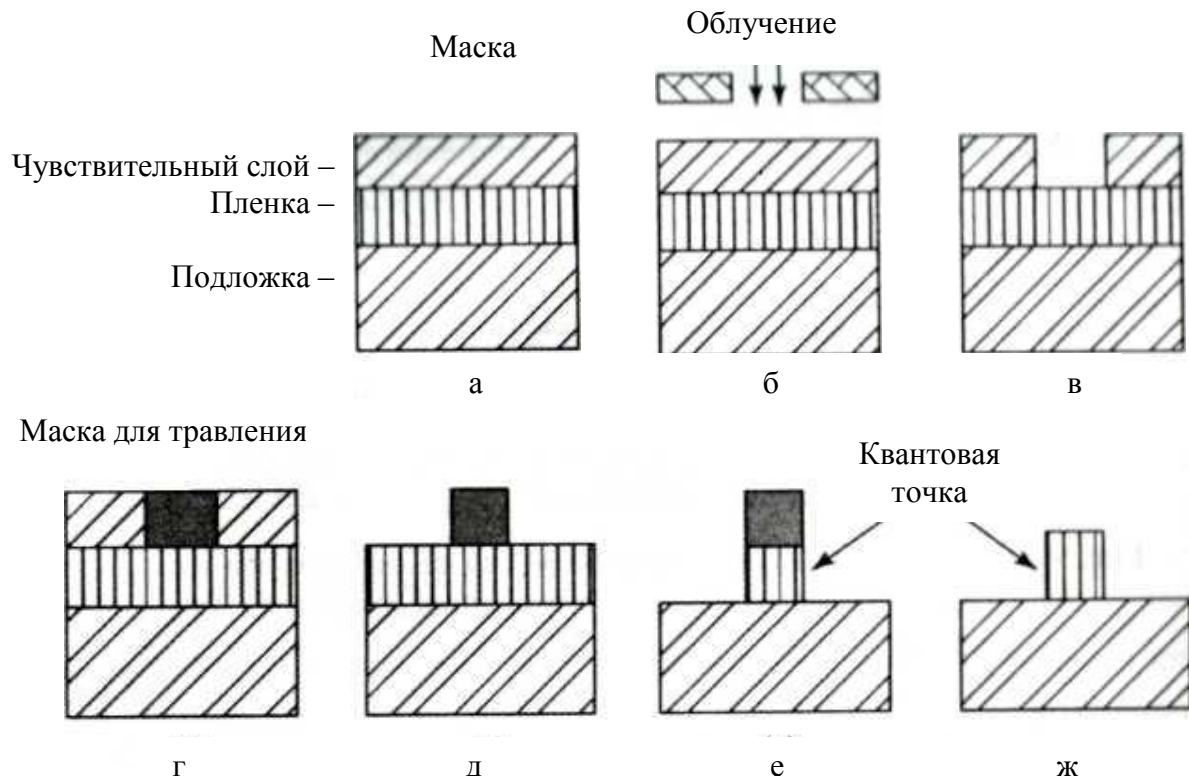


Рис. 8.11. Этапы формирования квантовой проволоки или точки методом электронно-лучевой литографии [4]

а – первоначально покрытая защитным слоем квантовая яма на подложке; б – облучение образца через маску; в – конфигурация после растворения проявителем облученной части радиационно-чувствительного защитного слоя; г – формирование маски для последующего травления; д – состояние после удаления оставшейся части чувствительного защитного слоя; е – состояние после травления частей материала квантовой ямы; ж – окончательный вид наноструктуры после удаления маски травления

ПЖК-механизм открывает возможности для управляемого выращивания вискеро́в – путем затравливания отдельных точек подложки мельчайшими каплями жидкой фазы. На рис. 8.13 в качестве примера показаны вискеры кремния. Здесь капельки золота, нанесенные только на части подложки (левый верхний угол), приводят к образованию частоккола вискеро́в. Отдельный вискеры – результат случайного нанесения капель. На вершинах вискеро́в

видны полусферические образования – это закристаллизовавшиеся после завершения кристаллизации капли (глобулы) жидкого сплава, состав которых определяется фазовой диаграммой кристаллизующего вещества (в данном случае Si) и металла-инициатора роста вискеро́в (в данном случае Au). Глобулы образованы беспорядочной смесью мельчайших кристаллитов Si и Au.

Существуют определенные закономерности роста вискеро́в. В частности, скорость их роста зависит от диаметра инициирующей капли – скорость

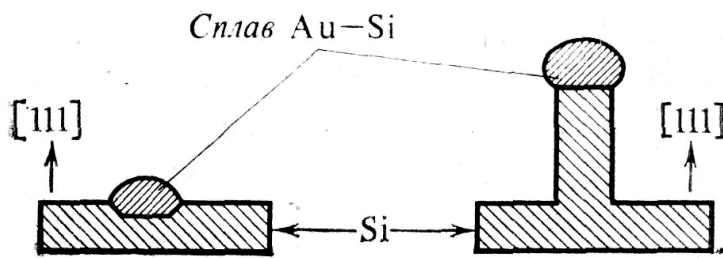


Рис. 8.12. Схема роста вискеро́в по ПЖК-механизму [6]

тем меньше, чем меньше диаметр капли, а самые маленькие капли вообще не поднимаются над подложкой: они лишь образуют холмики и затем быстро испаряются. Такие зависимости объясняются эффектом Гиббса-Томсона, состоящим в том, что равновесное

давление пара над искривленной поверхностью выше, чем над плоской. Поэтому кристаллизационное пересыщение, которое определяется превышением фактического давления пара над равновесным, оказывается ниже над искривленной поверхностью. При очень малом радиусе капли пересыщение практически исчезает, и скорость роста вискеро́в обращается в нуль, т.е. существует критический диаметр, ниже которого – при данном общем пересыщении среды – вискеро́в вообще не растут. Так, при кристаллизации вискеро́в Si в разных условиях реализации процесса критический диаметр капли может составлять от 5 до 50 нм [6].

Развитие техники управляемого выращивания вискеро́в привело к созданию регулярных систем вискеро́в, в которых последние имеют одинаковые размеры и нанесены регулярным образом (например, на равных расстояниях друг от друга) (рис. 8.14).

Одним из возможных практических применений таких систем являются полевые острийные эмиттеры электронов или ионов. Для этого вискеро́в должны иметь малый радиус закругления у вершины: в этом случае, прикладывая к ним сравнительно невысокие электрические напряжения (порядка тысяч вольт), можно обеспечивать напряженности поля, достаточные для электронной ($\sim 10^7$ В/см) и ионной ($\sim 10^8$ В/см) эмиссий. Формирование острия достигается химическим травлением (растворением): если воздейство-

вать на кремниевый вискер травителем, который растворяет кремний сравнительно медленно, то растворение начинается от границы раздела вискера с глобулой на вершине и распространяется к его основанию. При этом образуется “гриб” (рис. 8.15), шапочка которого в какой-то момент отпадает (сваливается), и получается кремниевое острие (рис. 8.16).

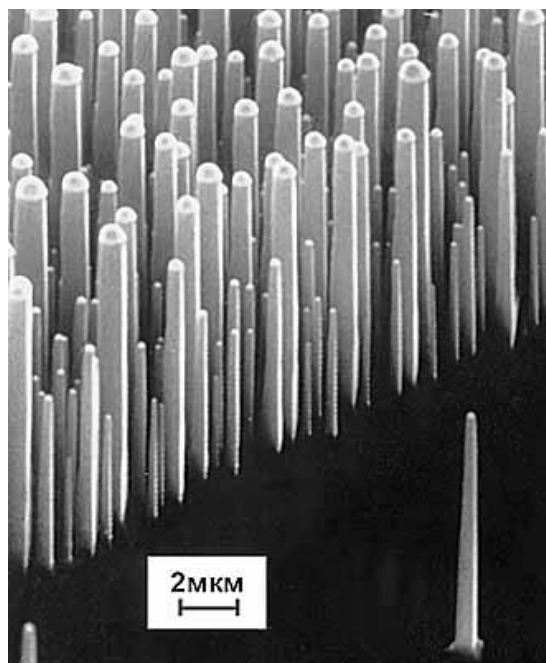


Рис. 8.13. Вискеры кремния [6]
(снимок в растровом электронном микроскопе)

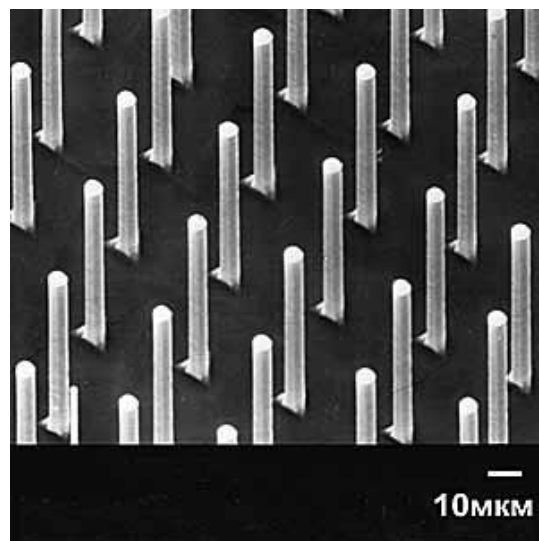


Рис. 8.14. Регулярная система
вискеро́в кремния [6]

Кремниевые острия, полученные химическим травлением, могут быть дополнительно “отточены” по специальной методике термохимического заострения, которая состоит в том, что сначала их окисляют, нагревая до высокой температуры (около 900°C) в среде влажного кислорода, при этом острие покрывается слоем двуоксида кремния SiO_2 , а затем окисел удаляют, обрабатывая острие в плавиковой кислоте. В результате такой термохимической обработки формируется ультраострый наконечник, у которого на вершине остается практически единственный атом (радиус закругления вершины составляет 2-3 нм).

С помощью методики термохимического заострения можно получать кремниевые нанопроволоки с диаметром около 5 нм, в которых начинают ярко выражено проявляться квантовые эффекты.

Кремниевые ультраострия, создаваемые из вискеро́в, могут быть использованы для изготовления зондов атомно-силовых микроскопов (рис. 8.17).



Рис. 8.15. Промежуточная стадия превращения вискера в острие [6]

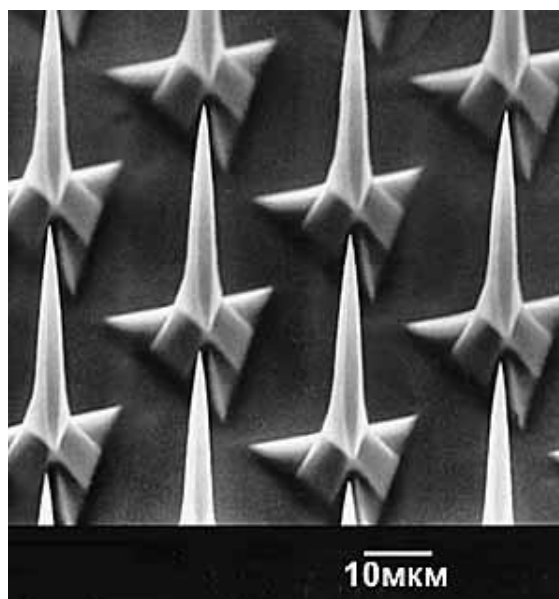


Рис. 8.16. Система кремниевых острий [6]

Для получения нанопроволок также используются технологии, основанные на процессе лазерной абляции. Рассмотрим особенности этого процесса на примере получения нанопроволок Si. Мощное импульсное излучение лазера, воздействуя на мишень $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, вызывает ее испарение. Возникает плотный горячий пар из Si и Fe, который, охлаждаясь за счёт столкновений с

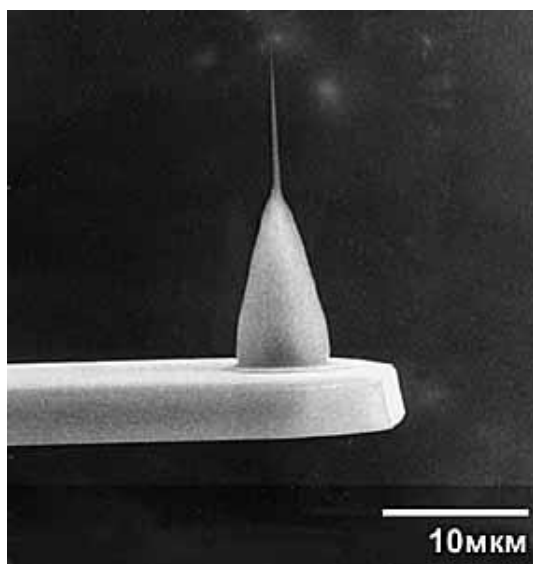


Рис. 8.17. Кремниевое ультраострие на кантилере: зонд для атомно-силовой микроскопии [6]

атомами буферного газа – аргона, конденсируется в жидкую нанокapлю сплава Si-Fe. Как только сплав достигнет пересыщения (или переохлаждения), из него начинает расти нанопроволока. Она растёт до тех пор, пока имеется жидкая капля и существует приток атомов кремния из пара в неё. Рост нанопроволоки заканчивается, когда она с капель на конце покидает горячую зону печи и падает на холодильник, где капля затвердевает в кристалл FeSi_2 . Получаемые таким способом нанопроволоки Si имеют диаметр 3 до 20 нм (при длине свыше 1 мкм, а иногда и свыше 30

мкм). Подобным можно получать нанопроволоки различных полупроводников: GaAs, GaP, InP, InAs, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и других.

На основе полупроводниковых нанопроволок разрабатываются бионаносенсоры. Типичный пример такого рода устройств – pH-сенсоры, основным элементом которых является нанопроволока из кремния [7]. Принцип действия сенсора основан на сильной зависимости электросопротивления нанопроволоки от того, сколько и каких заряженных частиц осело на поверхность плёнки SiO_2 , неизбежно формируемой на нанопроволоке на воздухе. Путем специальной обработки пленки можно обеспечить селективную адсорбцию на ней молекул определенного состава. В простейшем случае наносенсор может реагировать на pH (кислотность) воды, которая будет различной для чистой воды и воды с примесями. Для повышения эффективности детектирования

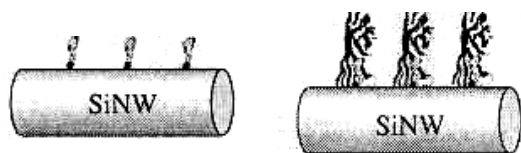


Рис. 8.18. Модифицированная кремниевая нанопроволока (слева) и присоединенный к ней стрептовидин [7]

оболочку из SiO_2 покрывают тонкой плёнкой 3-аминопропилэтоксисилана (рис. 8.18). При нанесении такой пленки на ней образуются группы NH_2 , которые в зависимости от pH среды могут или отдавать один протон или, наоборот,

присоединять его из раствора, т.е. заряжаться, что незамедлительно сказывается на проводимости наносенсора, которая скачком меняет свое значение при каждом изменении pH среды.

Аналогичным образом можно детектировать сложные биологические соединения, например, белки. Так, для того чтобы обеспечить детектирование белка стрептоидина, оболочку из SiO_2 следует покрыть бычьим альбумином, меченным биотинамидакапроилом, который является селективным рецептором для стрептоидина. Осажденный на такую пленку стрептоидин меняет заряд на ее поверхности, а значит и проводимость нанопроволоки. Кремниевые нанопроволоки могут реагировать на концентрацию ионов кальция Ca^{2+} , входящих в состав оболочки клеток и влияющих на метаболические процессы в живых организмах. Их применяют для детектирования ДНК, вирусов.

Полупроводниковые нанопроволоки характеризуются интенсивной световой эмиссией, которая происходит в результате фотолюминесценции или электролюминесценции. В практическом отношении наибольший интерес представляет электролюминесценция, лежащая в основе действия нанопроволочных светодиодов. Эмиссионные свойства в таких диодах проявляются в

месте соединения нанопроволок с электрической проводимостью p -типа и n -типа [7]. Для создания светодиодов используются нанопроволки из CdS, ZnS, ZnO, GaN и другие. Кроме того, применяются нанопроволочные структуры типа сердечник-оболочка, например, на базе систем n -GaN/InGaN/ p -GaN.

В полупроводниковых нанопроволоках может возникать сильный электрический ток под действием светового излучения. В частности, проводимость нанопроволоки из ZnO при облучении светом ультрафиолетового диапазона увеличивается на четыре порядка по сравнению с проводимостью в темноте, что делает ее перспективной для изготовления фотодетекторов [7].

Большая площадь поверхности и высокая проводимость полупроводниковых нанопроволок обеспечивают возможность их применения для создания солнечных элементов особого типа, состоящих из кристаллического наностержня и окружающего его полимера, в частности, из наностержня из CdSe и поли(3-этилтиофена) [7]. В таких композиционных структурах падающий свет вызывает образование связанных пар электрон-дырка (экситонов), которые формируются и в наностержне, и в полимере. Эти экситоны диффундируют к границе наностержень-полимер, где распадаются на электроны и дырки. Полимерная фаза обычно характеризуется слабой электронной подвижностью и поэтому переносит дырки, в то время как кристаллическая фаза переносит электроны. Разделенные электроны и дырки дрейфуют к внешним электродам через кристаллическую и полимерную фазы соответственно. Наностержни обладают большой площадью поверхности с хорошей химической связью с полимером, что создает условия для эффективной диссоциации экситонов и переноса зарядов. Кроме того, они, благодаря высокой проводимости, способствуют электронам достигать электродов. Наконец, они имеют значительный коэффициент поглощения и частотный интервал, что также обеспечивает повышение эффективности превращения энергии.

Полупроводниковые нанопроволоки обладают хорошими волноводными свойствами. Например, в нанопроволоке из CdS распространение света происходит с весьма умеренными потерями, причем в основном в местах острых изгибов [7].

8.2. Магнитные нанопленки и нанопроволоки

Магнитные нанопленки и нанопроволоки находят широкое применение при создании спинтронных наносистем. Практический интерес к магнитным на-

но пленкам и нанопроволокам обусловлен, прежде всего, проявлением в структурах на их основе спиновых эффектов. Наибольшее распространение получили магниторезистивные структуры, обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС). Их используют для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля, способных реагировать на ничтожно малое изменение магнитного поля.

В многослойных структурах возникновение ГМС связано со спин-зависимым рассеянием электронов на границе магнитных и немагнитных слоев [8]. Эффект имеет место, когда электрический ток пропускают как в плоскости этих слоев, так и перпендикулярно им. Эти основные конфигурации называются конфигурациями с протеканием тока в плоскости и с протеканием тока перпендикулярно плоскости структуры.

Тонкопленочная структура с плоскопараллельной геометрией протекающих токов для наблюдения эффекта ГМС схематически показана на рис. 8.19. Ферромагнитные слои с противоположной намагниченностью могут быть получены осаждением в магнитных полях, имеющих противоположную ориентацию. В отсутствие магнитного поля сопротивление, измеряемое током, проходящим в плоскости слоев, будет самым большим, когда магнитные моменты в чередующихся слоях противоположно направлены. При этом электроны со спином, соответствующим намагниченности одного слоя, не могут перемещаться по материалу с противоположной намагниченностью, поскольку в нем отсутствуют приемлемые для них энергетические состояния. Это приводит к отражению электронов от границы таких слоев и вынуждает ток течь внутри суженных каналов.

Минимальное сопротивление структуры получается тогда, когда магнитные моменты слоев ориентированы в одном направлении с внешним магнитным полем. Магнитное поле, необходимое для достижения параллельности всех состояний намагничивания (наименьшее сопротивление), обычно называется полем насыщения. Уменьшение сопротивления может достигать нескольких сотен процентов при низких температурах. Наиболее ярко эффект наблюдается в Fe-Cr- и Co-Cu-многослойных структурах. Он усиливается с увеличением числа слоев и достигает своего максимума приблизительно для 100 слоев при толщине каждого слоя несколько нанометров.

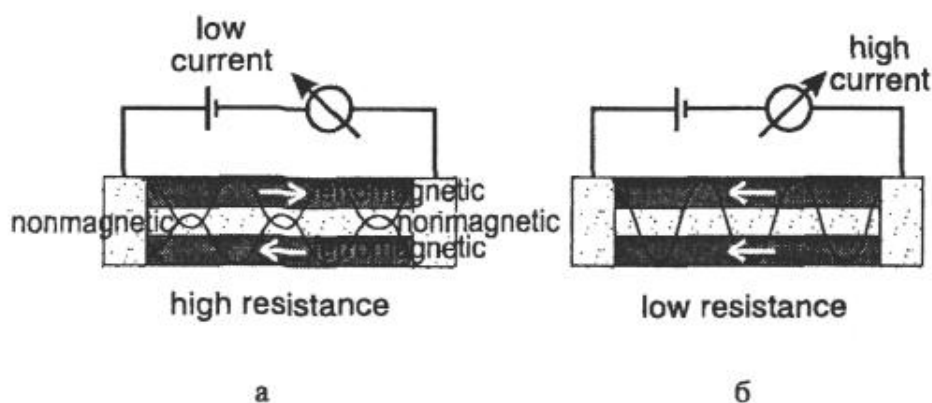


Рис. 8.19. Эффект гигантского магнетосопротивления в нанопленочной структуре с протеканием тока в плоскости слоев [8]

- а – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев (высокое сопротивление);
 б – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев (низкое сопротивление)

Взаимная ориентация магнитных моментов двух соседних магнитных слоев зависит от толщины промежуточного немагнитного слоя. Фактически ориентация магнитных моментов магнитных слоев колеблется между параллельной (для ферромагнетика) и антипараллельной (для антиферромагнетика), как функция толщины немагнитного слоя. Это явление называют осцилирующим обменным взаимодействием. В результате такой связи магнетосопротивление колеблется при изменении толщины немагнитного слоя. Эффект ГМС имеет место только для тех значений толщины немагнитного слоя, для которых обменная связь с промежуточным слоем достаточна для выстраивания магнитных моментов магнитных слоев антипараллельно.

С увеличением напряженности магнитного поля магнетосопротивление постепенно уменьшается. Это связано с тем, что магнитное поле, которое имеет тенденцию выравнять моменты магнитных параллельных слоев, должно преодолеть обменную связь, которая предпочитает антипараллельное расположение моментов (для данной толщины немагнитного слоя). Полное выстраивание магнитных моментов в одном направлении достигается только в области поля насыщения, равного по величине полю обменной связи.

Изменения магнетосопротивления в структурах с перпендикулярной геометрией дают больший эффект благодаря устранению шунтирующего тока, проходящего через промежуточные немагнитные слои, отделяющие ферромагнитные слои. В этом случае все носители испытывают спин-зависимое рассеивание при пересечении каждой границы раздела многослойной структуры. Однако низкое сопротивление полностью металлических структур требует применения методов нанолитографии для изготовления вертикальных

элементов с очень малым поперечным сечением, чтобы получить изменение сопротивления, достаточное для практической регистрации.

На рис. 8.20 схематически показаны основные черты вертикального транспорта. Когда намагниченности двух ферромагнетиков противоположны по направлению (антипараллельны), спин-поляризованные носители, выходящие из одного ферромагнетика, не могут разместиться в другом ферромагнетике. Они рассеиваются на границе раздела, вызывая рост сопротивления. Напротив, одинаковое направление намагниченности обоих ферромагнетиков гарантирует идентичность спин-поляризации инжектируемых электронов и электронных состояний в следующем ферромагнитном слое. Таким образом, рассеивание носителей на границах раздела минимизировано, что соответствует самому низкому вертикальному сопротивлению структуры.

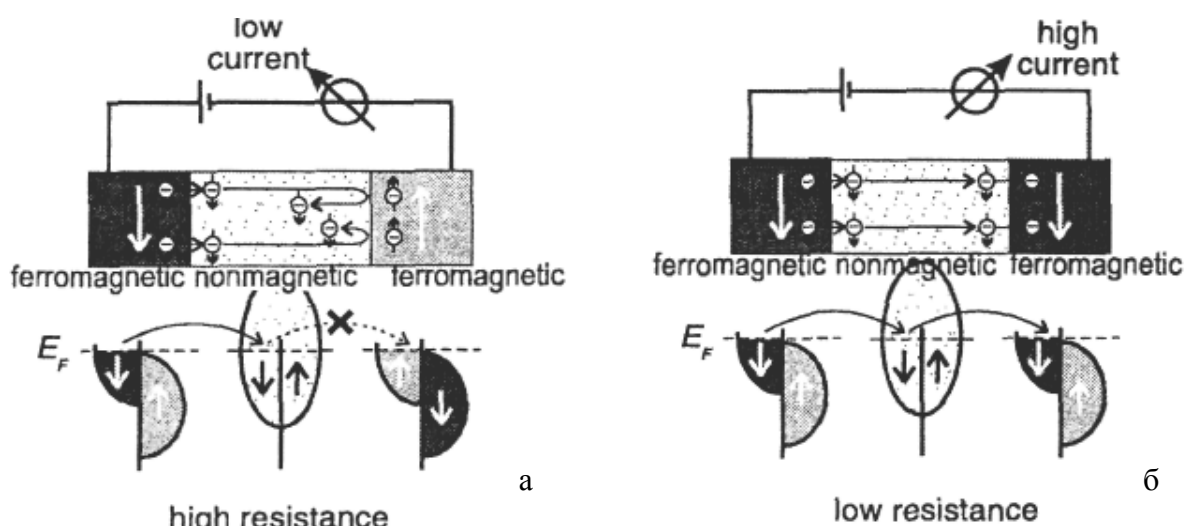


Рис. 8.20. Спин-поляризованный транспорт электронов через слоистые структуры ферромагнетик-немагнетик – ферромагнетик [8]

а – антипараллельная намагниченность ферромагнитных слоев – высокое сопротивление;
б – параллельная намагниченность ферромагнитных слоев – низкое сопротивление

Толщину слоев, как правило, выбирают исходя из того, чтобы в каждом слое расстояние, на котором электрон сохраняет определенную ориентацию спина, было бы намного больше толщины этого слоя. Такое условие обычно хорошо выполняется при толщинах менее 10 нм. Электрон должен иметь возможность пройти через множество слоев, прежде чем ориентация его спина изменится. В пределах этой длины каждая магнитная граница раздела может действовать как фильтр для спина. Чем больше количество рассеивающих границ раздела, с которыми взаимодействует электрон, тем сильнее эффект

фильтрации. Это и объясняет увеличение гигантского магнитосопротивления с увеличением числа слоев.

Спин-зависимое рассеивание электронов на границе раздела обусловлено также рассогласованием решеток контактирующих материалов, а кроме этого зависит от степени согласования уровней Ферми и зон проводимости на этих границах.

Тонкопленочная структура, состоящая из двух ферромагнитных слоев, обычно рассматривается как спиновый затвор. Он конструируется так, что магнитный момент одного ферромагнитного слоя является устойчивым к реверсированию приложенного внешнего магнитного поля, в то время как магнитный момент другого слоя при этих же условиях очень легко реверсируется. Этот магнитомягкий слой действует, таким образом, как затвор, чувствительный к действию внешнего магнитного поля. Типичное значение изменения сопротивления составляет приблизительно 1% на эрстед.

Спиновые затворы применяются для контроля магнитных полей, магнитной записи информации и для других приложений в магнитных приборах.

Метод, наиболее часто используемый для достижения встречной ориентации магнитных моментов двух магнитных пленок в структуре спинового затвора, состоит в том, что последовательно осаждаются два ферромагнитных материала, которые по-разному реагируют на магнитные поля, например, кобальт и пермаллой ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$). Коэрцитивная сила пермаллоя меньше, чем у кобальта. Допустим, что в данной пленочной структуре пермаллой и кобальт первоначально намагничены в одном и том же направлении (состояние низкого сопротивления). Если к ним прикладывается обратное магнитное поле, с напряженностью выше коэрцитивной силы пермаллоя, но меньше коэрцитивной силы кобальта, то достигается состояние с антипараллельными (встречными) магнитными ориентациями – состояние высокого сопротивления.

Усовершенствование процесса создания двух магнитных слоев с различными магнитными свойствами достигается и при использовании антиферромагнетика в контакте с ферромагнитным слоем для эффективного «связывания» намагничивания в ферромагнитном слое. При соответствующих условиях осаждения и отжига антиферромагнетик и ферромагнетик взаимодействуют, образуя тонкий промежуточный слой из смеси антиферромагнетика и ферромагнетика, то есть они «связываются» (в части магнитных свойств) на границе раздела. Это связывание влияет на ферромагнитный слой до полей

около 10^4 А/м. При приложении более высоких полей первоначальное состояние связанного слоя восстанавливается после релаксации поля.

Дальнейшее усовершенствование связывания антиферромагнетика включает сильную антипараллельную связь между двумя магнитными пленками с тонким промежуточным слоем из какого-либо металла, например рутения. Пара антипараллельно связанных ферромагнитных пленок может дать эквивалентное поле величиной приблизительно 10 А/м, что значительно выше используемых в большинстве приборов полей. Такая структура обычно называется искусственным антиферромагнетиком. Когда один из ферромагнитных слоев в искусственном антиферромагнетике «связывается» своей внешней поверхностью с антиферромагнитным слоем, образуется структура, очень устойчивая к чрезвычайно высоким полям и температурам, вплоть до температуры Нееля для антиферромагнетика (выше этой температуры антиферромагнетик по своим магнитным свойствам превращается в парамагнетик). В результате структура может находиться в состоянии с высоким сопротивлением в широком диапазоне магнитных полей.

Существует другой вариант структуры спинового затвора – так называемый псевдоспиновый затвор. Он состоит из двух магнитных слоев, которые имеют разные магнитные свойства, в результате чего изменение намагниченности в одном из них происходит при более низких магнитных полях, чем в другом. Никакой “связующий” слой в этом случае не используется, и два магнитных слоя могут иметь один и тот же состав, но различную толщину, если комбинированные пленочные слои вытравливают в виде маленьких областей. В этом случае малый боковой размер структуры дает поля перемагничивания, которые заставляют более тонкий из двух слоев переключаться при более низких магнитных полях, чем более толстый слой. Чтобы создавать параллельную или антипараллельную намагниченность обоих слоев, можно управлять намагничиванием магнитомягкого слоя без переключения магнитотвердого слоя. Самое низкое сопротивление имеет место при таких значениях поля, при которых векторы намагниченности обоих слоев совпадают по направлению.

Спиновые и псевдоспиновые затворы обычно имеют значения магнитосопротивления при комнатной температуре в диапазоне 5-10 % и поля насыщения между 800 и 8000 А/м.

В гранулированных магнитных нанопленках механизм ГМС-эффекта связан со спин-зависимым рассеянием электронов на магнитных нанокластерах, расположенных в немагнитной матрице.

В гранулированных нанопленках структура имеет вид диамагнитной (например, Cu) или парамагнитной (например, Re) матрицы, содержащей нановключения ферромагнитного материала (например, Co, Fe, Ni). Первоначально интерес к гранулированным сплавам появился вследствие возможности использования их в качестве магниторезистивных элементов вместо традиционно применяемых датчиков на основе пленок пермаллоя. По сравнению с последними, нанопленки на основе гранулированных сплавов более перспективны из-за того, что, во-первых, при определенных условиях они обладают эффектом (ГМС), и, во-вторых, по сравнению с ферромагнитными сплавами имеют более низкие шумы из-за отсутствия доменных стенок. Такие нанопленки эффективно использовать в качестве материала носителя информации в устройствах со сверхвысокоплотной записью. Мелкие однодоменные частицы ферромагнитного металла, например Co, образуют суперпарамагнитный ансамбль магнитных моментов, имеющих в отсутствие внешнего магнитного поля произвольную ориентацию вследствие теплового движения. Во внешнем поле эти моменты приводятся в упорядочение, что обуславливает более низкое резистивное состояние.

Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных сплавов определяются, главным образом, распределением магнитных кластеров по размерам в немагнитной матрице, расстоянием между ними и степенью резкости перехода химического состава между наногранулами и матрицей.

Одной из наиболее перспективных систем, проявляющих ГМС, является система Cu/Co, которую можно использовать для формирования как многослойных, так и гранулированных нанопленочных покрытий.

В практическом отношении весьма перспективны структуры, обладающие эффектом туннельного магнитосопротивления. Наибольшее распространение получили многослойные структуры, которые формируются из ферромагнитных слоев Co, CoCr, CoFe или других ферромагнитных сплавов, разделенных слоем толщиной до нескольких нанометров из таких диэлектриков, как Al_2O_3 , MgO, Ta_2O_3 .

Магнитосопротивление туннельных переходов является функцией приложенного напряжения, напряженности магнитного поля и температуры. В отсутствие магнитного поля туннельный переход, если он идеальный, имеет почти постоянную проводимость при низких смещениях, которые находятся в мВ-диапазоне. При более высоких напряжениях наблюдается близкая к параболической зависимость проводимости от прикладываемого напряжения. Типичная зависимость магнитосопротивления от направления и напряженно-

сти магнитного поля показана на рис. 8.21, где представлены экспериментальные данные для CoFe-Al₂O₃-Co-структуры, а также Co-, CoFe-пленок. Две кривые для каждой структуры соответствуют двум противоположным начальным направлениям приложенного магнитного поля, а именно: черные – для начала из «+» и серые – для начала из «-» области. При высоких начальных полях магнетосопротивление перехода невелико, потому что направления намагниченности обоих ферромагнитных электродов и, следовательно, спин-поляризации совпадают (черная кривая).

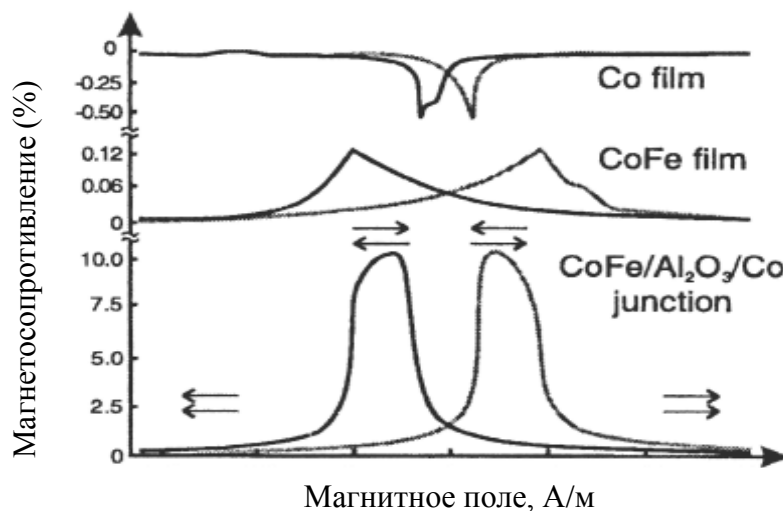


Рис. 8.21. Зависимость магнетосопротивления двух ферромагнитных тонких пленок и основанного на них туннельного перехода от направления и напряженности магнитного поля при комнатной температуре [3]

Стрелки указывают направления намагничивания в пленках

Сопротивление начинает увеличиваться, по мере того как напряженность магнитного поля уменьшается до нуля. После изменения направления поля магнетосопротивление быстро повышается, демонстрируя пик (серая кривая).

В обратном магнитном поле намагниченность электрода с более низкой коэрцитивной силой самовыравнивается в новом направлении, в то время как второй электрод с более высокой коэрцитивной силой остается намагниченным в первоначальном направлении поля.

Намагниченности двух электродов антипараллельны друг другу. Заметим, что коэрцитивная сила ферромагнитной пленки легко задается условиями осаждения (напряженность магнитного поля, температура подложки, наличие зародышевого слоя, толщина пленки, и т. д.).

При дальнейшем увеличении напряженности поля наступает момент, когда она становится достаточной, для того чтобы установить намагниченность второго ферромагнитного электрода в новом направлении поля. Намагниченность обоих слоев из антипараллельной становится параллельной. Магнетосопротивление падает до своего первоначального значения. При высоких полях намагниченности обоих электродов насыщаются и параллельны друг другу. Когда направления намагниченности параллельны, вероятность туннелирования самая высокая и туннельный ток достигает своего максимума, приводя к низкому сопротивлению перехода. В антипараллельном состоянии вероятность туннелирования и ток самые низкие, что соответствует более высокому сопротивлению.

Модель спин-зависимого туннелирования между двумя по-разному намагниченными ферромагнитными электродами, разделенными тонким диэлектриком, предполагает, что спин сохраняется при туннелировании и туннельный ток зависит от плотности электронных состояний в двух электродах. Благодаря неравному спин-распределению электронов проводимости на уровне Ферми в ферромагнетиках можно ожидать, что вероятность туннелирования будет зависеть от относительной намагниченности ферромагнитных пленок. Изменение туннельного сопротивления, которое, можно полагать, будет самым высоким магнитосопротивлением туннельного перехода, дается уравнением

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_{ap}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2}, \quad (8.2)$$

где R_p и R_{ap} – сопротивления электродов с параллельным и антипараллельным намагничиванием соответственно; P_1 и P_2 – спиновая поляризация электронов проводимости в ферромагнитных электродах.

Изменение магнитосопротивления туннельного перехода в зависимости от величины смещения на постоянном токе иллюстрируется на рис. 8.22 экспериментальными данными для $\text{CoFe-Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ -структуры.

При комнатной температуре магнитосопротивление остается почти постоянным, пока внешнее смещение повышают от 0 до нескольких милливольт. При более высоких напряжениях оно быстро понижается. Такой характер зависимости сопротивления от смещения типичен для температур в диапазоне от жидкого гелия до комнатной, в то время как при том же самом смещении магнитосопротивление уменьшается с ростом температуры. Суще-

ствуется несколько причин, способствующих уменьшению магнитосопротивления со смещением: зависимость высоты барьера от смещения, образование магнонов (квантованных спин-волн), влияние плотности электронных состояний в ферромагнетике. Увеличение смещения, как известно, понижает эффективную высоту барьера. Это неизбежно увеличивает вероятность туннелирования для электронов с «неосновными» спинами. Самое высокое магнитосопротивление туннельного перехода при комнатной температуре и при низком смещении, которое составляет 20-23 %, было экспериментально получено для Al_2O_3 -изолирующих слоев.

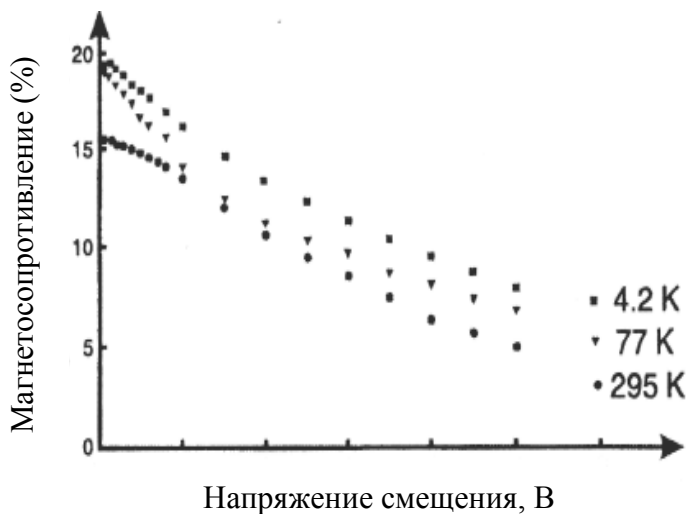


Рис. 8.22. Изменение магнитосопротивления туннельного перехода $\text{CoFe-AlO}_3\text{-Co}$ в зависимости от величины смещения на постоянном токе при трех обозначенных температурах [3]

Для получения магнитных нанопленок применяются различные виды технологий вакуумного напыления (ионно-лучевое, электронно-лучевое, лазерное напыление), а также молекулярно-лучевая эпитаксия. Однако все эти технологии являются довольно сложными и дорогостоящими. Кроме того, для формирования гранулированного состояния напыленные пленки, как правило, необходимо подвергать отжигу. Более простой в практической реализации является

технология электролитического осаждения.

В основе технологии электролитического осаждения лежит процесс электрохимического восстановления металлов, происходящий под влиянием протекающего через раствор электрического тока. Вследствие диссоциации в электролите солей металлов в нем имеются как положительные, так и отрицательные ионы, находящиеся в беспорядочном движении. При этом ионы металлов имеют положительный заряд, а кислотный остаток – отрицательный. Под влиянием приложенного напряжения положительные ионы металлов (катионы) начинают перемещаться к отрицательному электроду (катоду), отрицательные ионы (анионы) – к положительному электроду (аноду). При этом происходит восстановление ионов (катодный процесс):



Таким образом, на катоде будут осаждаться металлы и их сплавы. На аноде осуществляется переход электронов от аниона к электроду, т.е. окисление, или анодный процесс:



Основным законом, связывающим количество вещества осаждаемого металла с зарядом Q , прошедшим через внешнюю цепь, является закон Фарадея:

$$Q = \nu zF, \quad (8.5)$$

где ν – число молей осажденного вещества, равное массе, деленной на относительную атомную массу A_r металла; z – число электронов, перенесенных на один осажденный атом; $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея. В этом уравнении предполагается, что весь заряд, проходящий через внешнюю цепь, восстанавливает ионы до металла. В действительности же только некоторая доля I_{eff} заряда будет восстанавливать ионы, поскольку часть заряда расходуется на восстановление ионов водорода до газообразного состояния:



Величина I_{eff} называется эффективностью или относительным выходом процесса электроосаждения по току ($I_{\text{eff}} < 1$). С учетом параметра I_{eff} из уравнения (16.4) можно получить выражение для толщины осаждаемой пленки d :

$$d = \frac{A_r}{zF} \cdot \frac{Q}{\rho S} I_{\text{eff}}, \quad (8.7)$$

где S – площадь и ρ – плотность осадка (пленки).

Процессы, протекающие в электролите и на электродах, могут быть разделены на несколько стадий:

1) миграция ионов по направлению к электроду под действием электрического поля;

- 2) потеря сольватной оболочки из молекул воды, окружающих ион, что приводит к образованию адсорбированного иона;
- 3) перенос электронов от электрода к ионам металла;
- 4) движение адсорбированного атома по поверхности электрода до энергетически наиболее выгодного положения;
- 5) рост металлической пленки на поверхности электрода.

Сильное влияние на характер процессов, протекающих на электродах, оказывают явления, возникающие на границе фаз металл – раствор. Пространственное распределение электрических зарядов на границе этих фаз приводит к возникновению разности потенциалов между фазами и называется двойным электрическим слоем. Его эффективная толщина имеет величину порядка молекулярных размеров (несколько ангстрем). Поэтому двойной электрический слой обладает значительной емкостью ($10\text{--}100\text{ мкФ/см}^2$), а внутри его действует сильное электрическое поле напряженностью около $10^5\text{--}10^7\text{ В/см}$.

При протекании электрохимической реакции заряженная частица должна проходить через двойной электрический слой из раствора к электроду либо, наоборот, – от электрода к раствору. Влияние, которое при этом будет оказывать на нее электрическое поле двойного слоя, зависит от величины его заряда и строения. На строение двойного электрического слоя большое влияние оказывает концентрация электролита, температура, а также наличие в растворе поверхностно-активных веществ.

Характер протекания процессов электролитического осаждения имеет определенные особенности в случае получения многослойных и гранулированных магнитных нанопленок.

Одним из наиболее эффективных технологических вариантов получения многослойных нанопленочных структур является импульсное электролитическое осаждение из одного и того же электролита [9]. Такие ферромагнитные металлы как Co, Fe и Ni или их сплавы, и металлы из группы благородных элементов – Cu, Ag, Au, Pd могут быть использованы соответственно в качестве магнитных и немагнитных слоев.

Получение многослойных структур путем электролитического осаждения из одного и того же электролита основывается на том факте, что равновесный потенциал восстановления ферромагнитных и немагнитных ионов отличается более чем на 400 мВ. Поэтому при малых потенциалах осаждения будут восстанавливаться только такие металлы как, например, медь, серебро или их сплавы. При более отрицательных потенциалах осаждаются, строго

говоря, и медь, и ферромагнитные металлы или их сплавы. Но если выбрать концентрацию ионов меди в электролите намного меньше, чем переходных металлов (порядка 1% от концентрации ионов магнитного металла), то из-за диффузионных затруднений переноса ионов меди к катоду скорость осаждения меди будет ограничена независимо от величины прикладываемого потенциала. Поэтому меди в осадке будет намного меньше по сравнению с ферромагнитными металлами. Таким образом, используя единственный раствор, можно получать многослойную структуру, толщина слоев которой будет определяться только величиной и длительностью прикладываемых импульсов электрического напряжения.

Традиционная экспериментальная техника позволяет получать многослойные пленки довольно хорошего качества лишь с периодом в два слоя. Задача создания любой серии прилагаемых импульсов потенциала и, соответственно, получения любых многослойных структур с различающимися по характеристикам магнитными слоями может быть решена с помощью установки, показанной на рис. 8.23. Процесс осаждения управляется компьютером, связь которого с электрохимической системой осуществляется посредством аналого-цифрового и цифро-аналогового преобразователей. Плата четырехканального 12-разрядного цифро-аналогового преобразователя (ЦАП), имеющая один дифференциальный аналоговый выход, используется для задания потенциала осаждения. При этом характерное время стабилизации потенциала составляет около 5 мкс. Для считывания значений тока с потенциостата и преобразования их в цифровую форму предназначена плата аналого-цифрового преобразователя (АЦП), имеющая 6 дифференциальных 12-разрядных входов.

Токовые данные считываются с двух дифференциальных каналов: канала 1 для магнитного сплава, и канала 2 для немагнитного. Поскольку для получения многослойных структур концентрация ионов немагнитного металла в электролите должна быть намного меньше, чем концентрация магнитного, то соответственно будут сильно различаться и токи их осаждения. По этой причине в токовую цепь канала 2 включается усилитель с десятикратным усилением и соединяется с отдельным входом платы АЦП.

Для получения гранулированных магнитных нанопленочных покрытий с использованием технологии электролитического осаждения следует учитывать, что режимы ее реализации (значения электрического напряжения и тока) в разных случаях могут быть различными – в зависимости от условий фи-

зико-химического взаимодействия компонентов осаждаемых систем (степени их взаимной смешиваемости или растворимости).

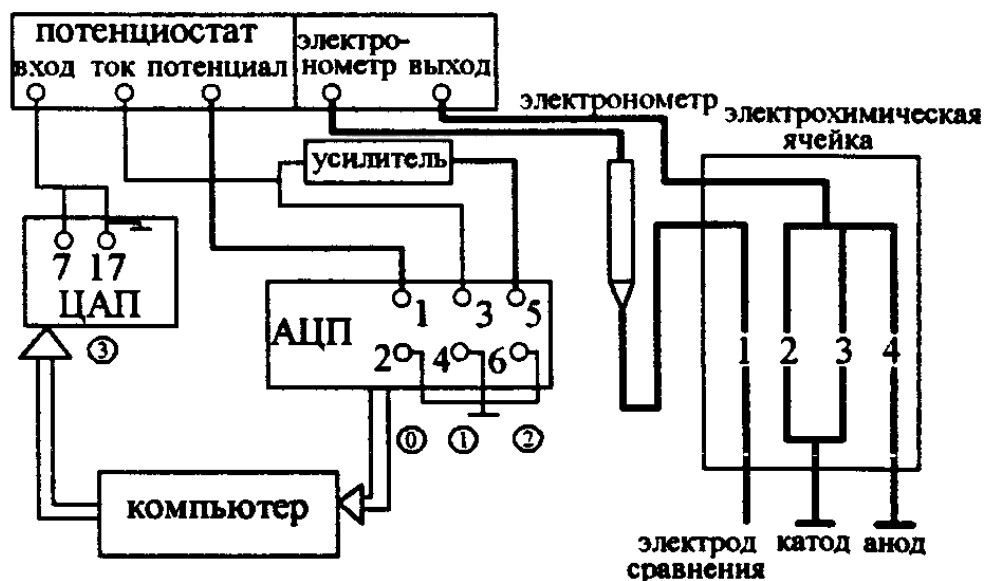


Рис. 8.23. Схема установки для получения многослойных нанопленочных структур с использованием технологии электролитического осаждения [9]

1, 2, ..., 6 – номера входных каналов аналого-цифрового преобразователя, 7, 17 – номера выходных каналов цифро-аналогового преобразователя, цифры 0, 1, 2, 3, обведенные в кружках, – номера дифференциальных каналов аналого-цифрового модуля.

На рис. 8.24 в качестве примера показаны магниторезистивные характеристики электролитически осажденных нанопленок гранулированного сплава $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$. Электросопротивление измерялось при трех взаимных ориентациях электрического тока I , магнитного поля H и плоскости пленки: 1) $\Delta R_{||}$ – направления I и H параллельны друг другу и лежат в плоскости пленки, 2) $\Delta R_{\perp}$ – направление I перпендикулярно направлению H , причем оба направления лежат в плоскости пленки, 3) $\Delta R_{||\perp}$ – направление I располагается в плоскости пленки, а направление H – перпендикулярно ей. Магнитосопротивление рассчитывалось как $\Delta R/R = 100 \times [R(0) - R(H)]/R(H)$, где $R(0)$ и $R(H)$ – электросопротивления в нулевом и конечном магнитных полях. Сплав $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ имеет отрицательное ГМС, которое к тому же изотропно ($\Delta R_{||} \approx \Delta R_{\perp} \approx \Delta R_{||\perp}$).

Магнитные нанопроволоки, так же как и магнитные нанопленки, по своей структуре подразделяются на два основных типа: (1) многослойные нанопроволоки, состоящие из чередующиеся слоев нанометровой толщины из немагнитных и магнитных материалов и (2) гранулированные (нанокластерные) нанопроволоки, состоящие из диа- либо парамагнитной матрицы, содержащей вкрапления (кластеры) нанометрового размера из ферромагнетика. Как и в случае магнитных нанопленок, механизм ГМС-эффекта в много-

слоистых нанопроволоках связан со спин-зависимым рассеянием электронов на границе магнитных и немагнитных слоев, а в гранулированных – на магнитных нанокластерах, расположенных в немагнитной матрице.

Для получения магнитных нанопроволок эффективно использовать тех-

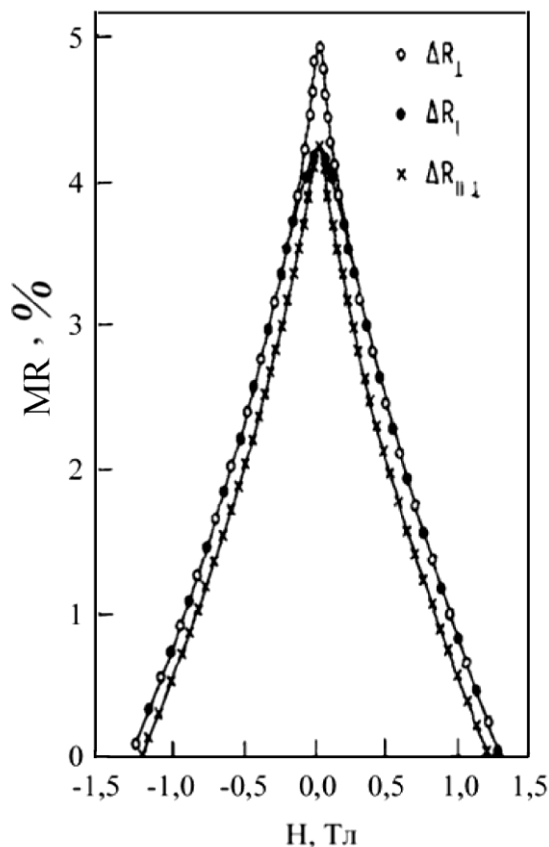


Рис. 8.24. Магнитосопротивление MR гранулированных нанопленок $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ при температуре 5 К в зависимости от магнитного поля H при различных взаимных ориентациях электрического тока, магнитного поля и плоскости пленки [9]

нологию электролитического осаждения, особенность которого в случае формирования нанопроволок заключается в том, что осаждение металла осуществляется в поры разнообразных нанопористых материалов. При этом, так же как и при получении нанопленок, наиболее перспективным является импульсное электролитическое осаждение из одного и того же электролита.

Для формирования нанопроволок наиболее часто применяют нанопористые поликарбонатные мембраны (рис. 8.25). Их получают путем обработки пленок потоком тяжелых высокоэнергетических заряженных частиц в ядерном реакторе. Проходя через поликарбонат, заряженные частицы оставляют треки с нарушенной (т.е. другой, отличной от остального массива) структурой. Затем эти треки вытравливаются в концентрированном растворе щелочи и таким образом формируются однородные сквозные

цилиндрические поры. Плотность пор (число пор на единицу площади) определяется продолжительностью пребывания мембраны в реакторе. Выпускаются поликарбонатные мембраны со стандартными значениями плотности пор 10^6 , 10^8 , $6 \cdot 10^8$, 10^9 и 10^{10} пор/см². По диаметру поры могут быть получены в широком диапазоне – от 10 до 300 нм в зависимости от времени облучения пленки, температуры, концентрации раствора и времени травления. Толщина мембран может составлять от единиц до сотен микрон. Кроме того, исполь-

зуются мембраны из нанопористого оксида алюминия, а также некоторых других материалов с нанопористой структурой, например, слюды.

Диаметр и длина нанопроволок определяются соответственно диаметром нанопор и толщиной мембран. В разных случаях диаметр нанопроволок может варьироваться от нескольких единиц до нескольких десятков и даже сотен нанометров, а их толщина может достигать до нескольких десятков и даже сотен микрометров.

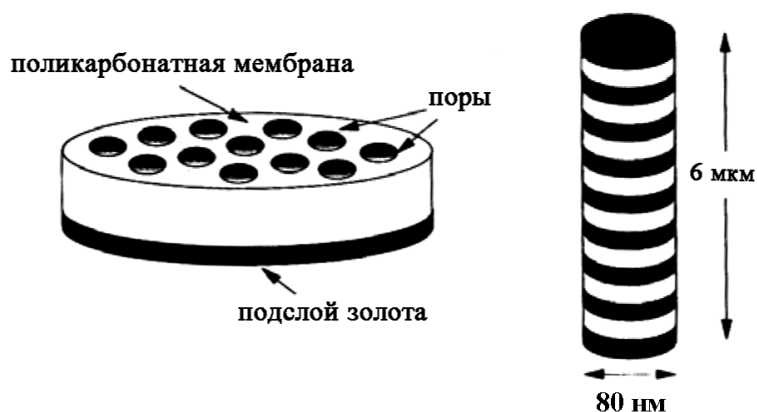


Рис. 8.25. Схематические изображения поликарбонатной мембраны и отдельной многослойной нанопроволоки [9]

увеличению тока осаждения и более быстрому росту проволок на начальной стадии. Однако при достаточной толщине рост нанопроволок переходит в стационарный режим.

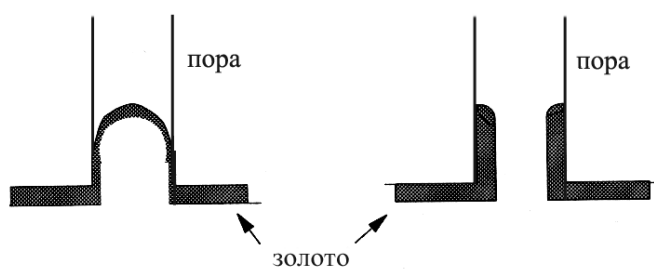


Рис. 8.26. Геометрия нанесения подслоя золота на мембрану [9]

площадью осаждения. Ее можно рассчитать, зная количество пор на всей площади мембраны и площадь одной поры:

$$S_{\text{ист}} = n_{\text{п}} S_{\text{м}} S_{\text{п}}, \quad (8.8)$$

Перед электроосаждением в поры для обеспечения электрического контакта на одной из сторон мембраны напыляют слой золота толщиной около 10 нм. При напылении золото частично попадает внутрь пор (рис. 8.26), вследствие чего эффективная площадь осаждения несколько возрастает. Это приводит к

В отличие от электроосаждения нанопленок, когда вся поверхность катода подвергается воздействию электролита, при электроосаждении нанопроволок воздействию электролита подвергается только часть поверхности мембраны, называемая активной или истинной

где n_p – плотность пор на мембране, S_m – площадь всей мембраны, S_p – площадь одной поры [9].

Для проведения магниторезистивных измерений необходимо наличие верхнего проводящего контакта. Это достигается за счет осаждения некоторого количества вещества поверх мембраны. После заполнения пор осаждаемое вещество начинает разрастаться в виде полусферических чаш, которые затем сливаются друг с другом (рис. 8.27).

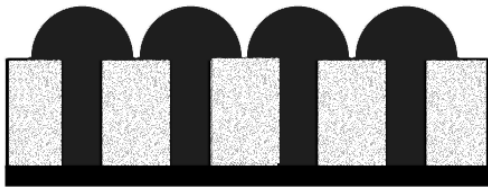


Рис. 8.27. Схема процесса срастания нанопроволок на поверхности мембраны с образованием проводящего контакта [9]

С помощью технологии электролитического осаждения получают нанопроволоки различных составов, например, многослойные нанопроволоки составов CoAg/Ag и CoNiAg/Ag, гранулированные нанопроволоки составов AgCo, CuCo и AgCoCu. Многослойные нанопроволоки спин-клапанного типа различаются не только составом, но и характером слоистой структуры, например, получают четырехслойные нанопроволоки состава $\{(\text{CoFeP}_x) d_1 / \text{Cu } d_{\text{Cu}} / (\text{CoFeP}_x) d_2 / \text{Cu } d_{\text{Cu}}\}_n$ и пятислойные нанопроволоки состава $\{(\text{CoFeP}_x) d_1 / \text{Cu } d_{\text{Cu}} / (\text{CoFeP}_x) d_1 / (\text{CoFeP}_y) d_3 / \text{Cu } d_{\text{Cu}}\}_n$, где $x = 25$ ат.% P, $y = 5$ ат.% P, с толщинами слоев: $d_1 =$ от 2 до 250 нм, $d_2 =$ от 2 до 250 нм, $d_3 = 5 - 500$ нм, $d_{\text{Cu}} =$ от 2 до 50 нм.

Таким образом, для наноструктур первого типа период составляет четыре слоя, и коэрцитивная сила магнитных слоев изменяется варьированием

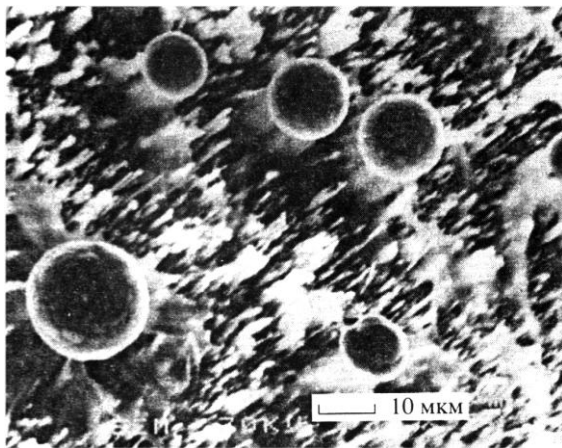


Рис. 8.28. Поверхность мембраны из нанопористого оксида алюминия [9]



Рис. 8.29. Фрагменты нанопроволок Ag₇₅Co₂₅ [9]

Таким образом, для наноструктур первого типа период составляет четыре слоя, и коэрцитивная сила магнитных слоев изменяется варьированием

их толщины, в то время как для наноструктур второго типа период составляет пять слоев, при этом различие в коэрцитивной силе достигается изменением состава слоев. В многослойных нанопроволоках толщины слоев различных металлов обычно изменяются в пределах от 1 до 100 нм.

На рис. 8.28 показана в качестве примера поверхность мембраны из нанопористого оксида алюминия (после их частичного подрастворения), а на рис. 8.29 – фрагменты полученных с ее помощью гранулированных нанопроволок $\text{Ag}_{75}\text{Co}_{25}$ диаметром 10 нм.

8.3. Алмазоподобные и керамические нанопленки

Алмазоподобные и керамические нанопленки обладают уникальным комплексом свойств – высокой твердостью и прочностью, износостойкостью, химической стойкостью, прочностью сцепления с подложкой, благодаря чему их эффективно применять в качестве защитных покрытий деталей машин, а также инструментов, работающих в условиях износа, сложных температурных нагрузок, агрессивных сред.

Для получения алмазоподобных нанопокровтий, основу которых составляет твердый аморфный углерод, используются технологии магнетронного распыления, плазмохимического и ионно-лучевого осаждения, электродугового и лазерного испарения. Аморфная фаза углерода формируется в процессе конденсации углеродных частиц на подложке. При этом в аморфной

структуре нанопленки могут содержаться включения алмазных и графитовых нанокристаллитов, а также добавки водорода и азота.

Среди керамических нанопокровтий наибольшее практическое значение имеют нанопокровтия на основе тугоплавких соединений – нитридов, карбидов, боридов, оксидов, характеризующихся нанокристаллической структурой. Эти покрытия получают в основном в процессе осаждения вещества на подложку из парогазовой

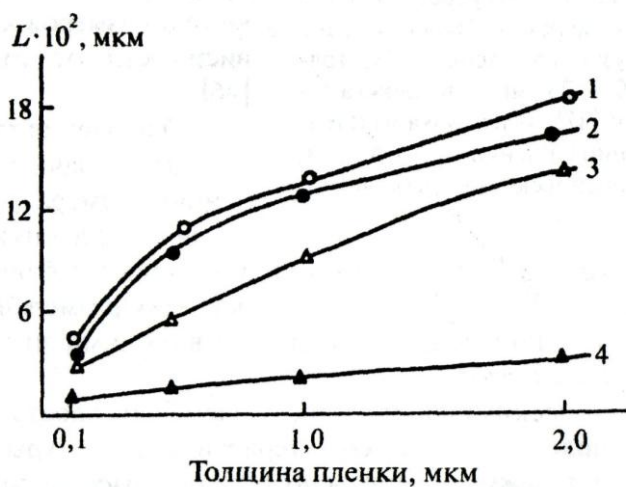


Рис. 8.30. Зависимость размеров нанозерен L от толщины пленок [9]
1 – TiN, 2 – CrN, 3 – NbN, 4 – ZrN

фазы или плазмы. В частности, таким путем формируются нанопленки нитридов: TiN, ZrN, (Ti, Mo)N, (Ti, Zr)N и т.п. [10]. Размеры нанозерен в напыляемых пленках составляют от 5 до 20 нм и, как правило, увеличиваются с увеличением толщины пленки (рис. 8.30). В свою очередь, рост размеров нанозерен приводит к снижению твердости пленок (как и в случае массивных нанокристаллических образцов). Кроме того, твердость нитридных пленок весьма чувствительна к давлению азота при синтезе, а также к температуре отжига, который в целом вызывает укрупнение нанозерен.

Специальные технологические приемы требуются для получения керамических нанопленок в виде двухфазных композиций, например, нанопокровов типа $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$. Так, в последнее время получила распространение технология газотермического напыления керамических нанопокровов, в которой в качестве сырья используются композиционные нанопорошки различного состава: $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{WC} - \text{Co}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{Ni}$ и другие [2].

8.4. Пленки Лэнгмюра-Блоджетт

Термин пленки Лэнгмюра-Блоджетт (ЛВ-пленки) обозначает моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела вода-воздух (в общем случае жидкость-воздух) на твердую подложку. По своим движущим силам процесс формирования таких пленок подчиняется закономерностям самосборки. Молекулярная пленка на границе раздела вода-воздух называется Лэнгмюровской пленкой. Первые систематические исследования монослоев из амфифильных молекул на границе раздела вода – воздух были выполнены Лэнгмюром в 1917 году. Первое исследование по осаждению многослойной пленки из длинных цепочек карбоновой кислоты на твердую подложку было проведено К. Б. Блоджетт в 1935 году. Метод физического осаждения ЛВ-пленок при погружении (или подъеме) в жидкость, на поверхности которой находится органическая пленка, называется ЛВ-осаждением. В качестве жидкой среды чаще всего используется деионизованная вода, но могут применяться и другие жидкости, например, глицерин или ртуть. С поверхности воды должны быть удалены все органические примеси фильтрацией (например, через фильтр из активированного угля).

Вещества, монослои которых переносятся ЛВ-технологией и взаимодействуют с водой (растворяются в воде), смачиваются или набухают, называ-

ются гидрофильными. Вещества, которые не взаимодействуют с водой (не растворяются), не смачиваются и не набухают, называются гидрофобными. Молекулы амфифильных веществ, используемых в LB-технологии, имеют особую структуру: один конец молекулы является гидрофильным и поэтому оказывается предпочтительно погруженным в воду, а другой конец является гидрофобным и поэтому предпочтительно находится в воздухе (или в неполярном растворителе). Классический пример амфифильного вещества – стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}CO_2H$), в которой длинный гидрокарбонатный “хвост” ($C_{17}H_{35}-$) является гидрофобным, а основная (головная) карбоксильная группа ($-CO_2H$) является гидрофильной. Так как амфифили имеют один гидрофильный конец, а другой конец гидрофобный, то они предпочитают располагаться на границах раздела, таких как воздух-вода или масло-вода, т.е. ведет себя подобно типичным поверхностно-активным веществам.

Уникальным свойством LB-пленок является возможность формирования упорядоченной структуры на твердой поверхности из некристаллического материала. Это позволяет переносить монослои на различные подложки. В большинстве случаев используются подложки с гидрофильной поверхностью, когда монослои переносятся в стянутом виде. В качестве материала подложек можно использовать стекло, кварц, окисленные металлы (алюминий, хром, олово), золото, серебро, полупроводники (кремний, арсенид галлия). В типичных экспериментах применяются пластины кремния, очищенные кипячением в смеси 30%-ной перекиси водорода и концентрированной серной кислоты. В зависимости от типа обработки поверхности подложке можно придать гидрофильные или гидрофобные свойства. В практическом отношении интересны подложки из только что расщепленной слюды. Они имеют атомарно гладкую поверхность и широко используются в LB-технологии как самостоятельно, так и для изготовления атомарно плоских Au-поверхностей.

Известны две разновидности метода переноса монослоев с границы раздела вода-воздух на твердую подложку [1]. Первый, наиболее распространенный вариант – вертикальное осаждение, в ходе которого монослой амфифильного вещества может быть осажден с границы раздела вода – воздух посредством вертикального смещения пластины, как показано на рис. 8.31.

Когда подложка движется через монослой на границе вода-воздух, монослой может быть перенесен в процессе всплывания (подъема вверх) или погружения (опускания вниз). Монослой обычно переносится в процессе всплывания, если поверхность подложки гидрофильная. Если же поверхность

подложки гидрофобная, монослой можно будет перенести в процессе погружения, так как гидрофобные алкильные цепочки взаимодействуют с поверхностью. Если процесс осаждения начинается с гидрофильной подложки, она становится гидрофобной после осаждения первого монослоя, и таким образом второй монослой будет перенесен при погружении. Этот вариант является наиболее общим способом формирования многослойных пленок для амфифильных молекул, в которых головные части являются сильно гидрофильными ($-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и др.), а хвостовые части представляют собой алкильные цепочки.

Этот процесс может быть повторен для добавления следующего слоя. Данный тип осаждения Блоджетт назвала Y-типом осаждения, сами пленки – Y-пленками. Такие пленки обладают либо гидрофобной, либо гидрофильной поверхностью в зависимости от направления, в котором подложка в последний раз проходила через монослой. Однако, если гидрофобная поверхность (например, поверхность чистого кремния) проходит из воздуха в воду, гидрофобные концы свяжутся с поверхностью.

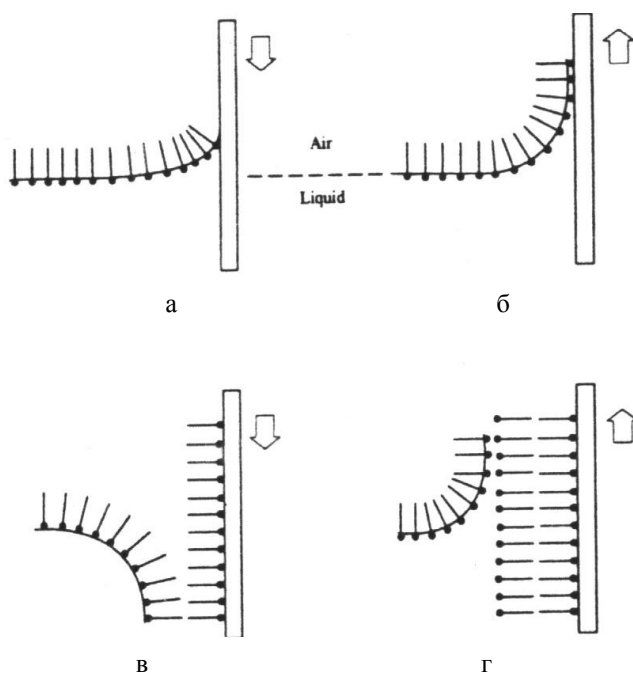


Рис. 8.31. Схема формирования многослойных пленок LB-технологией [1]

а – первое погружение; б – первый подъем;
в – второе погружение; г – второй подъем

Можно сконструировать устройство для перемещения подложки из непокрытой пленкой части воды и погружения ее в покрытую пленкой область воды, создавая таким образом последовательность «голова»–«хвост» слоев на подложке. Этот метод называется X-типом осаждения, а пленки, состоящие из одинаково ориентированных монослоев, называют X-пленками. Существенным здесь является следующее: во-первых, этот метод осаждения легко контролируется; во-вторых, толщина пленки точно определяется длиной молекулы; и наконец, X-тип осаждения является нецентросимметричным, что очень важно для устройств нелинейной

оптики. Для сильно гидрофильных головных групп этот метод осаждения яв-

Судя по интерференционным полосам, такие пленки могут включать сотни монослоев. Последовательно нанесенные монослои, по-видимому, не обязательно обладают фиксированной ориентацией. В ставшем классическим исследовании надстроенных X- и Y- пленок стеарата бария с помощью рентгеновских лучей Эхлерт пришел к выводу, что внутренняя ориентация в обоих типах пленок одинакова. Предполагается, что Y- структура более стабильна.

The diagram illustrates three types of lipid packing: Y-type, X-type, and Z-type. Each type shows a cross-section of a lipid bilayer with different orientations of the hydrophilic heads and hydrophobic tails. A legend identifies the components: amphiphilic molecule, hydrophilic head, and hydrophobic tail.

- Y-type:** The hydrophilic heads are oriented towards the water phase, and the hydrophobic tails are oriented towards the hydrophobic phase.
- X-type:** The hydrophilic heads are oriented towards the water phase, and the hydrophobic tails are oriented towards the hydrophobic phase.
- Z-type:** The hydrophilic heads are oriented towards the water phase, and the hydrophobic tails are oriented towards the hydrophobic phase.

Существуют варианты, в которых головные группы не являются явно гидрофильными (такие как $-\text{COOMe}$), или когда алкильная цепочка заканчивается слабополярной группой (например, $-\text{NO}_2$). В обоих случаях взаимодействие между двумя соседними монослоями является – “гидрофильный–гидрофобный”, и поэтому эти слои являются менее стабильными, чем в случае Y-типа систем. Отметим, однако, что X-тип осаждения относительно неполярных амфифильных материалов, таких как сложные эфиры, дает упорядоченные пленки, в то время как Y-тип осаждения является патологическим. Кроме того, X- и Z-типы осаждения являются нецентросимметричными, и потому важны в случае NLO-применений (нелинейная оптика). Наконец, следует отметить, что X-, Y-, и Z-типы осаждения не обязательно приведут к X-, Y-, и Z-типам пленок.

В связи с этим следует ввести понятие коэффициента передачи. Как было уже замечено Блоджетт, количество амфифилий, которое может быть осаждено на стеклянную поверхность, зависит от нескольких факторов. Коэффициент передачи определяется как отношение A_1/A_s , где A_s – площадь подложки, покрытая монослоем, а A_1 – уменьшение площади, занятой этим монослоем на границе раздела вода – воздух (при постоянном давлении). Идеальная пленка Y-типа это многослойная система с постоянным коэффициентом передачи, равным единице в обоих случаях осаждения (при движении подложки вверх и вниз). Идеальная пленка X-типа может быть определена соответственно как слоистая система, в которой коэффициент передачи всегда равен единице при погружении и нулю при подъеме. На практике имеют место отклонения от идеальных формулировок.

На рис. 8.33 представлена схема устройства для осаждения LB-пленок. На этой схеме: а – ванна, обычно изготавливаемая из тефлона; б – движущийся барьер, позволяющий оказывать контролируемое давление на монослой; в – мотор, который двигает барьер; г – измерительный прибор, позволяющий контролировать давление на поверхности воды; д – балансирующее устройство; е – мотор с редуктором (коробкой скоростей); ж – твердая подложка. Были разработаны и другие установки с двумя и более ваннами для осаждения.

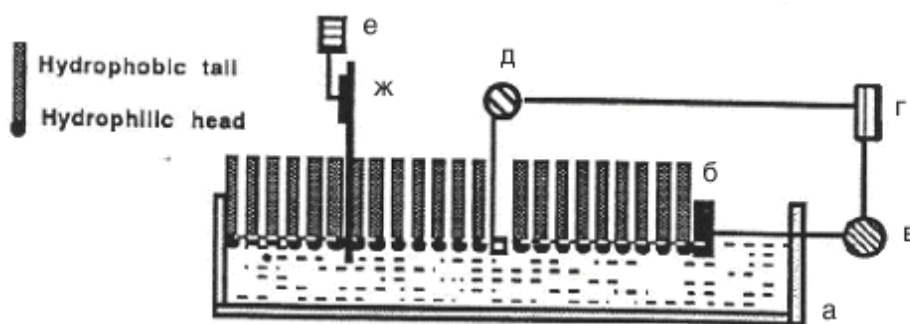


Рис. 8.33. Схема устройства для осаждения пленок Лэнгмюра-Блоджетт [1]

Органические слои переносятся таким устройством с границы раздела жидкость–газ на твердую поверхность подложки при вертикальном погружении (или подъеме). Как было показано выше, органические молекулы, которые используются при таком осаждении, состоят из двух типов функциональных групп: один конец гидрофильный, например, гидрокарбонатная цепочка, содержащая кислотную или спиртовую группу, растворимую в воде, и другой конец гидрофобный, содержащий, например, нерастворимые гидрокарбонатные группы. В результате молекулы формируют пленку на поверх-

ности воды с гидрофильными концами со стороны воды и с гидрофобными концами со стороны воздуха. Далее такая пленка может быть сжата движущимся барьером до формирования непрерывного монослоя на поверхности жидкости. При движении твердой подложки с определенной скоростью, задаваемой редуктором, органическая пленка прилипает к поверхности твердой подложки, проходя через границу раздела воздух–вода. Так, если стеклянную пластинку поднимать через монослой стеарата бария на воде, то к пластинке прилипает пленка, гидрофобная поверхность которой ориентирована наружу. Поверхность подложки, покрытая пленкой, гидрофобна, причем в значительно большей степени, чем поверхность самого стеарата бария. Если затем пластинку погружать обратно через поверхность, покрытую пленкой, то на ней «спиной к спине» осаждается второй слой.

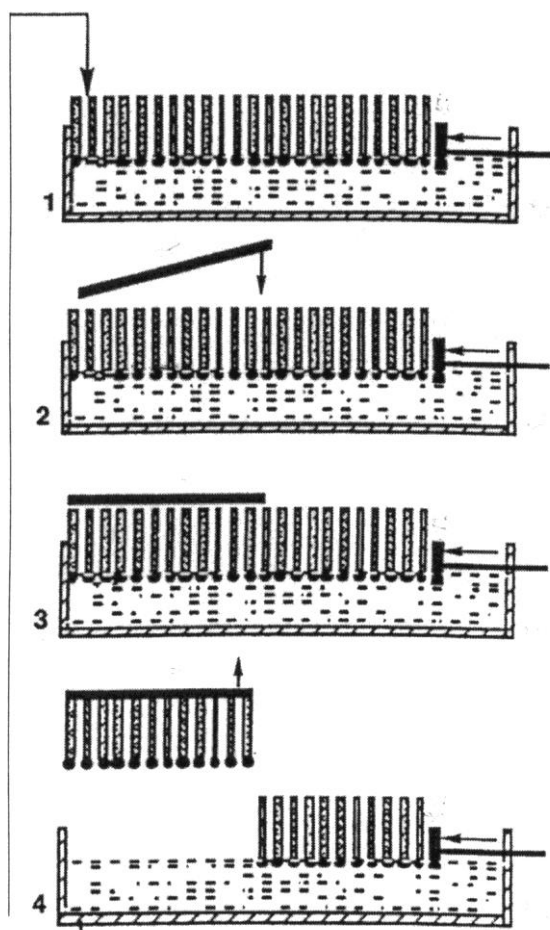


Рис. 8.34. Формирование пленок методом Лэнгмюра–Шайфера [1]

Несмотря на кажущуюся простоту, изготовление многослойных пленок LB-методом не является простым, легко воспроизводимым процессом. Необходим тщательный контроль за мельчайшими деталями изготовления пленок (атмосферное давление, температура, влажность, наличие загрязнений в воздухе и др.

Другой метод создания LB-многослойных структур – горизонтальный метод подъема, который был разработан Лэнгмюром и Шайфером в 1938 году. Метод Шайфера полезен для осаждения очень твердых (жестких) пленок. В этом методе сначала формируется сжатый монослой на границе раздела вода–воздух (1, рис. 8.34). Затем плоская подложка располагается горизонтально на пленку монослоя (2, 3, рис. 8.34). Когда эта подложка под-

нимается вверх и отделяется от поверхности воды, монослой переносится на подложку (4, рис. 8.34), сохраняя, теоретически, такое же направление молекул (X-тип).

Однако пока нет публикаций о каких-либо успехах в этом направлении. Можно ожидать, что монослои полимерных амфифильных материалов – хорошие кандидаты для горизонтального осаждения из-за их высокой вязкости.

Как только практические проблемы будут решены, метод Шайфера найдет широкое применение благодаря своим существенным преимуществам. Первое преимущество состоит в том, что скорость горизонтального осаждения не уменьшается с увеличением вязкости пленки, и поэтому можно использовать полимерные пленки, которые дают термически стабильные монослои. Второе достоинство – формирование нецентросимметричных многослойных пленок Х-типа, которые могут быть использованы в различных областях применения. Третье, наиболее важное пока преимущество, – это возможность конструировать органические сверхрешетки.

Под сверхрешетками в данном случае понимаются плотноупакованные, упорядоченные, трехмерные молекулярные образования, которые проявляют новые физические свойства и создаются повторением процессов осаждения мономолекулярных слоев различных типов органических молекул.

Этот способ создания материалов на молекулярном уровне (молекулярная инженерия) представляет интерес, так как позволяет изготовить сверхрешетки с различными функциональными возможностями. Такие сверхрешетки могут быть использованы для конструирования молекулярных интегральных приборов, так как различные слои могут выполнять различные функции, такие, как усиление, оптическая обработка, электронная передача и др.

Несмотря на высокие потенциальные возможности рассмотренных методов они не нашли в настоящее время широкого применения из-за того, что ЛВ-пленки не могут пока конкурировать с отработанными системами построения приборов и процессов их изготовления. Кроме того, остается открытым вопрос о термической и долговременной стабильности этих пленок.

8.5. Металлические нанопроволоки

Металлические нанопроволоки благодаря своим электропроводящим свойствам находят применение в качестве соединительных проводов в электрических цепях. Кроме того, их можно использовать в качестве активных электронных наноэлементов благодаря тому, что в них могут проявляться квантовые свойства проводимости. Нанoeлектронику, элементную базу которой

составляют металлические нанопроводники с квантовыми свойствами, называют металлической наноэлектроникой. Для получения таких нанопроводников используют металлические, в частности, танталовые пленки, из которых формируют тонкие квазиодномерные каналы проводимости путем локального анодного окисления с помощью зондовой техники.

Одна из особенностей металлических нанопроводников, обеспечивающая возможности создания на их основе электронных приборов, заключается в проявлении в них транзисторного эффекта, а именно: зависимости их проводимости от внешнего электрического поля, перпендикулярного протекающему через них току [11]. Напряженность E_t управляющего поперечного электрического поля должна быть такой, чтобы оно могло “выдавливает” из валентной зоны уровни квантования поперечной энергии фермиевских электронов, вылетающих из истока, путем уменьшения ширины потенциальной ямы. Положение нижнего уровня квантования относительно энергии Ферми E_F определяется условием $\Delta E \leq E_F$. Тогда для оценок можно принять

$$\Delta E \leq E_F = edE_t, \quad (8.9)$$

где d – ширина квазиодномерного канала, e – заряд электрона.

Энергия фермиевских электронов может быть оценена по формуле

$$E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / 2m_e, \quad (8.10)$$

где n – концентрация валентных электронов, m_e – масса электрона. Согласно (8.10) фермиевская энергия электронов, например, в тантале равна 13,95 эВ. Если предположить, что ширина квазиодномерного канала составляет менее 10 нм, то для тантала управляющее поле равно $1,4 \cdot 10^7$ В/см.

Если управляющее поле подается через диэлектрический слой с диэлектрической проницаемостью ε_0 и толщиной l , то величину управляющего напряжения можно оценить по формуле

$$eV_t = E_F (1 + \varepsilon_t l / \varepsilon_0 d), \quad (8.11)$$

где ε_t – поперечная диэлектрическая проницаемость квазиодномерного канала, которая может изменяться в пределах $1 < \varepsilon_t < \infty$ – в зависимости от ширины квазиодномерного канала: для молекулярных цепочек $\varepsilon_t \rightarrow 1$, для массивных металлических проводников в квазистатическом пределе $\varepsilon_t \rightarrow \infty$.

Из (8.11) видно, что управляющее напряжение затвора существенно зависит от соотношения поперечных размеров и диэлектрических проницаемостей. Так, если $l = 100$ нм, $d = 10$ нм и $\varepsilon_0 = 23$ (диэлектрическая проницаемость оксида тантала для низких частот), то $eV_t < 14(1 + \varepsilon_t/2,3)$ эВ. Таким образом, управляющее напряжение затвора может составлять десятки вольт. В этом случае вместо управления каналом проводимости возможен пробой диэлектрика, т.е. возникновение значительных токов утечки: $V_t > V_p$, где V_p – напряжение пробоя диэлектрика.

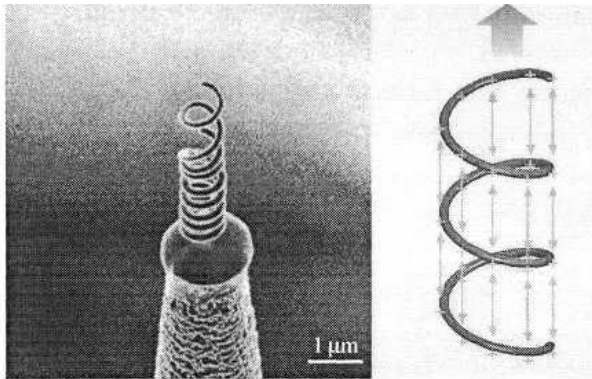


Рис. 8.35. Актуатор на нановолоках [7]

а – схема устройства, б – принцип перемещения

На рис. 8.35 показана схема актуатора (манипулятора), содержащего нанопроволочный элемент конструкции в виде катушки, установленный на вершине стеклянного капилляра, снабженного Au-покрытием. Движущей силой в таком устройстве является сила отталкивания, индуцируемая электрическим зарядом, накапливаемым в катушке под действием приложенного электрического поля. Под действием приложенного напряжения катушка растягивается,

так как между ее витками возникает электрическая сила отталкивания. После снятия напряжения катушка сжимается.

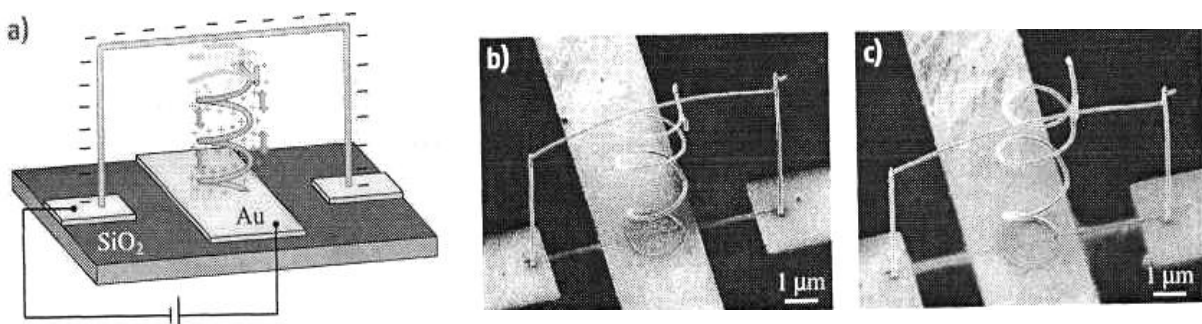


Рис. 8.36. Переключатель на нановолоках [7]

а – схема устройства, б и в – состояния переключателя до и после приложения напряжения соответственно

На рис. 8.36, а показана аналогичная по принципу действия схема переключателя с нанопроволочными элементами конструкции. Переключатель содержит Au-электрод, сформированный на SiO_2 -слое, нанесенном на Si-

подложку. На Au-электроре установлены катушка и свободно расположенный в пространстве электропровод из нанопроволоки для обеспечения функции переключения. Электрический заряд (положительный или отрицательный) прикладывается к катушке, а противоположный по знаку – к электропроводу. Под действием приложенного напряжения катушка растягивается, перемещаясь вверх. В то же время катушка и электропровод притягиваются друг к другу, та как они имеют противоположные заряды. Это притяжение приводит к контакту катушки с электропроводом, когда достигается определенное предельное напряжение.

Глава 9

НАНОСУСПЕНЗИИ, НАНОЭМУЛЬСИИ И НАНОАЭРОЗОЛИ

Наносуспензии, наноэмульсии и наноаэрозоли представляют собой нанодисперсные системы, различающиеся агрегатным состоянием образующих их дисперсных фаз и дисперсионных сред.

В наносуспензиях дисперсной фазой являются наноразмерные частицы твердого вещества, а дисперсионной средой – жидкость. Иначе наносуспензии – это взвеси нанопорошков в жидкостях. Наносуспензии с размерами частиц менее 100 нм также называются коллоидными растворами, или золями. Дисперсная фаза наносуспензий помимо твердых наночастиц может состоять из мицелл.

Хаотическое тепловое движение молекул дисперсионной среды определяет особый характер проявления молекулярно-кинетических свойств наносуспензий. Наночастицы постоянно испытывают удары молекул дисперсионной среды, причем частота ударов с разных сторон постоянно меняется, что является причиной броуновского движения наночастиц. В свою очередь, результатом броуновского движения наночастиц является диффузия, приводящая к выравниванию их концентрации по объему жидкости.

В наноэмульсиях дисперсная фаза и дисперсионная среда являются взаимно нерастворимыми или плохо растворимыми жидкостями, причем дисперсная фаза образована наноразмерными капельками.

В наноаэрозолях дисперсной фазой являются наноразмерные частицы твердого вещества или наноразмерные капли жидкости, а дисперсионной средой – газ.

Наносуспензии, наноэмульсии и наноаэрозоли характеризуются седиментационной и агрегативной устойчивостью.

Седиментационная устойчивость – это способность сохранять неизменным во времени распределение наночастиц (нанокapель) по объему дисперсионной среды, т.е. способность противостоять действию сил тяжести, стремящихся вызвать осаждение наночастиц (нанокapель). Обычно наносуспензии, наноаэрозоли и наноэмульсии обладают весьма высокой седиментационной устойчивостью.

Агрегативная устойчивость – это способность сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т.е. размеры наночастиц (нанокапель) и их индивидуальность. При нарушении агрегативной устойчивости происходит образование более крупных агрегатов из наночастиц в результате их слипания (коагуляции) или из нанокапель в результате их слияния (коалесценции)

Нарушение агрегативной устойчивости наносuspензии приводит к потере их седиментационной устойчивости, так как наночастицы, увеличиваясь в размерах, проявляют меньшую активность в броуновском движении. Для повышения агрегативной устойчивости в наносuspензии вводят высокомолекулярные вещества, которые образуют на поверхности наночастиц адсорбционный слой, препятствующий их слипанию. Аналогично, образование агрегатов из наночастиц или нанокапель приводит к потере седиментационной устойчивости наноаэрозолей и наноэмульсий.

В процессе коагуляции наносuspензии могут подвергаться структурированию. Различают два вида образующихся структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. Коагуляционные структуры характеризуются тиксотропностью, т.е. способностью после механического разрушения самопроизвольно восстанавливаться со временем. Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются в результате непосредственного химического взаимодействия наночастиц и их срастания с образованием жесткой объемной структуры. При этом структура называется конденсационной, если наночастицы аморфны, и кристаллизационной, если наночастицы являются кристаллическими.

Наносuspензии получили гораздо большее распространение по сравнению с наноэмульсиями и наноаэрозолями. Среди них особый практический интерес представляют смазочные, магнитные и лекарственные наносuspензии.

9.1. Наносuspензии

9.1.1. Смазочные наносuspензии

Одной из распространенных причин отказа машин и оборудования является недостаточная работоспособность узлов трения. В связи с этим большое значение имеют триботехнические характеристики материалов, определяющие эффективность их применения в узлах трения [1]. При анализе этих характе-

ристик используются следующие термины триботехники, под которой понимается совокупность технических средств, обеспечивающих оптимальное функционирование узлов трения:

- внешнее трение – сопротивление относительно перемещению двух соприкасающихся твердых тел в плоскости их касания, сопровождаемому рассеянием энергии;
- изнашивание – процесс разрушения и отделения материала с поверхности твердого тела и (или) накопления его остаточной деформации при трении, проявляющийся в изменении размеров и (или) формы тела;
- износ – результат изнашивания; значение износа выражают в единицах длины, объема или массы (линейный, объемный или массовый износ);
- смазывание – действие смазочного материала, в результате которого между двумя поверхностями уменьшается сила трения и (или) интенсивность изнашивания.

Основными триботехническими характеристиками материалов являются [1]:

- износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения; износостойкость оценивают величиной, обратной скорости изнашивания $v = u/t$ или интенсивности изнашивания $I = u/L$, где u – значение износа, t – время изнашивания, L , – путь, на котором происходило изнашивание;
- прирабатываемость – свойство материала уменьшать силу трения, температуру и интенсивность изнашивания в процессе приработки;
- коэффициент трения – отношение силы трения двух тел к нормальной силе, прижимающей эти тела друг к другу.

Смазочными материалами называются вещества, обладающие смазочным действием, т.е. способностью снижать трение, уменьшать скорость изнашивания, устранять заедание трущихся поверхностей. Большинство смазочных материалов являются жидкими. Среди них наибольшее распространение получили различные виды масел, как минеральных (нефтяных), так и синтетических. Все они в своей основе содержат базовые масла, а также дополнительные компоненты – присадки (имеют многофункциональное значение, предназначены для улучшения качества масел и придания им новых свойств), наполнители (предназначены для улучшения смазочной способности, повышения герметизирующих и защитных свойств масел и т.д.) и загустители (используются для повышения вязкости масел). Основным компонентом масел являются присадки, которые в зависимости от назначения подраз-

деляются на вязкостные (повышают вязкость), противоизносные (уменьшают интенсивность изнашивания), противозадирные (предупреждают заедание и схватывание трущихся поверхностей), антифрикционные (снижают коэффициент трения), антиокислительные (замедляют окисление).

Смазочные масла условно подразделяются на три основные группы в зависимости от назначения: моторные масла – предназначены для смазывания двигателей внутреннего сгорания; трансмиссионные масла – предназначены для смазывания механических и гидравлических передач транспортных средств; индустриальные масла – предназначены для снижения коэффициента трения в подвижных сопряжениях станков и другого технологического оборудования.

В последние годы для улучшения качества смазочных материалов широко используются добавки в виде наночастиц (нанопорошков) различного состава (металлы, оксиды, полимеры, углерод) [2]. В частности, широкое применение находят наночастицы углерода (в том числе нанопорошки алмазо-графитовых смесей – УДАГ) и меди, которые вводятся в различные типы смазок, как пластичные (типа Литол-24), так и жидкие (типа индустриального масла И-20). Дисперсность индивидуальных углеродных и медных наночастиц составляет 3-10 нм, а их агрегатов – 30-70 нм. Содержание наномодификатора в смазке γ составляет до 5 мас. %.

Модифицирование жидких смазочных материалов наночастицами направлено, прежде всего, на улучшение триботехнических характеристик смазок, определяющих эффективность их использования с точки зрения обеспечения оптимального функционирования узлов трения. При этом в зоне контакта деталей узла трения обеспечивается создание разделительного слоя, препятствующего взаимодействию деталей. Этот слой формируется наночастицами, которые, деформируясь под действием контактных давлений и сдвиговых напряжений, становятся способными изменять микрорельеф контактной зоны, заполняя микронеровности поверхностей трения и, тем самым, уменьшая величину контактного давления. Характер формирования разделительных слоев существенно зависит от состава смазочной среды. В частности, компоненты смазки способны оказывать пластифицирующее воздействие на наночастицы, способствуя их деформированию без разрушения.

Противоизносные разделительные слои, формируемые наночастицами, обладают высокой стойкостью к разрушению под действием контактных давлений и температур. Поэтому смазочные жидкости, модифицированные

наночастицами, особенно перспективно использовать в тяжелонагруженных узлах трения.

Как показывают эксперименты, введение наномодификаторов различного состава в базовую смазку снижает в 3-10 раз интенсивность изнашивания пары трения и расширяет в 2-3 раза ее нагрузочно-скоростной диапазон (рис. 9.1).

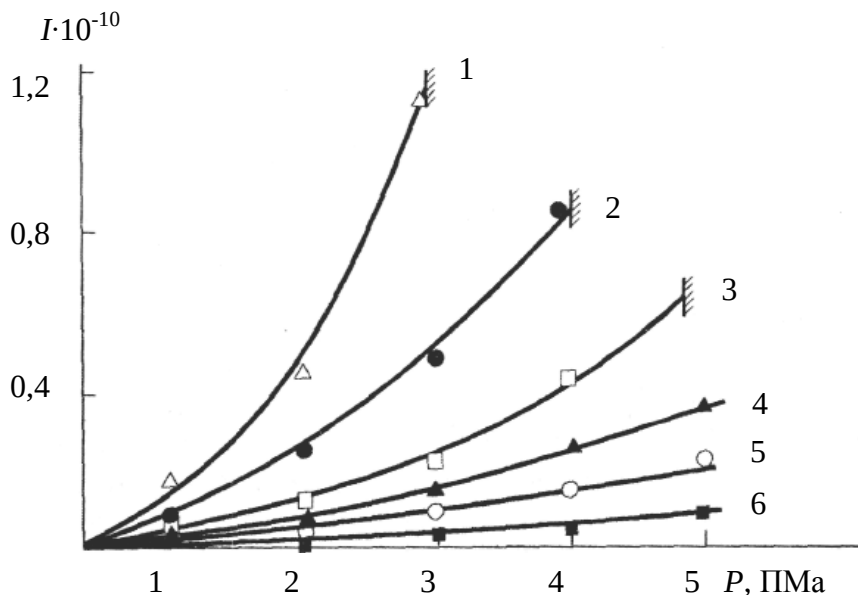


Рис. 9.1. Зависимость интенсивности изнашивания I от нагрузки пары трения

Ст40Х-Ст45 при смазывании различными смазочными материалами [2]

1 – смазка Литол-24, 2 – масло И-12А, 3 – масло МВП + 2,5 мас.% медного порошка, 4 – смазка Литол + 2,5 мас.%УДАГ, 5 – смазка Литол + 2,5 мас.% медного нанопорошка, 6 – смазка Литол + 2,5 мас.% нанопорошка металлизированного графита

Как отмечалось выше, повышение триботехнических характеристик смазочных материалов, модифицированных наночастицами, – наносмазок проявляется при различных типах используемых наномодификаторов. Это свидетельствует о существовании общего механизма благоприятного действия наночастиц на смазочные материалы. Особенности этого механизма связаны тем, что наночастицы обладают собственным электрическим зарядом q , величина которого является функцией их размера R :

$$q = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon\varphi_0\left(\frac{R}{e}\right)^{\frac{R}{\lambda}}, \quad (9.1)$$

где λ – радиус дебаевского экранирования (характерный пространственный масштаб в электропроводящей среде, на котором экранируется поле заряженной частицы за счет накапливающегося вокруг нее облака зарядов противоположного знака); ε_0 – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; φ_0 – потенциал выхода [2]. Причиной возникновения заряда у наночастиц являются несовершенства строения, особенности технологии получения или влияние внешних факторов (трибоактивация, триборазрушение, воздействие энергетических потоков и т.п.).

Наличие собственного заряда у наночастиц обуславливает протекание в жидкофазной среде различных электрофизических процессов, которые оказывают существенное влияние на ее структуру. Воздействие силового поля наночастицы приводит к формированию структурно-ориентированного слоя диэлектрической компоненты смазки. Толщина этого слоя определяется величиной заряда наночастицы и особенностями строения молекул смазки и в некоторых случаях может достигать довольно больших размеров, соизмеримых с толщиной граничного слоя смазки. Например, модельные эксперименты, проведенные с использованием высокоочищенного трансформаторного масла, моторного масла 15W40 и индустриального масла И-20, модифицированного наночастицами углерода и фторсодержащими олигомерами (соединениями, состоящими из небольшого числа (до 10) одинаковых, повторяющихся групп атомов), свидетельствуют об образовании структурно-ориентированных слоев толщиной до 20-40 нм [2]. Слои таких размеров формируются вследствие наличия в жидком диэлектрике “зарядовых нанокластеров”. Вокруг каждого такого зарядового кластера образуется оболочка, состоящая из полярных или поляризованных под действием заряда наночастицы молекул смазочной (диэлектрической) среды. Подтверждением возможности образования в модифицированных смазках упорядоченных структур, вызывающих повышение вязкости смазок, служат результаты исследования реологических характеристик моторных масел, содержащих 0,01-1,0 мас.% наночастиц углерода (рис. 9.2). Наиболее существенный эффект увеличения вязкости наблюдается в области малых концентраций (0,01-0,1%) наночастиц. На величину эффекта значительное влияние оказывает первоначальная вязкость масла, обусловленная строением присадок.

Эффект загущения смазки увеличивается при дополнительной обработке введенных в нее углеродных наночастиц растворами фторсодержащих олигомеров, которые формируют ориентированную оболочку больших размеров вследствие более высокой молекулярной массы олигомерных молекул. По-

добный эффект наблюдается при введении в различные по составу смазки наночастиц других типов: сиалонов, оксидов алюминия, меди и других компонентов.

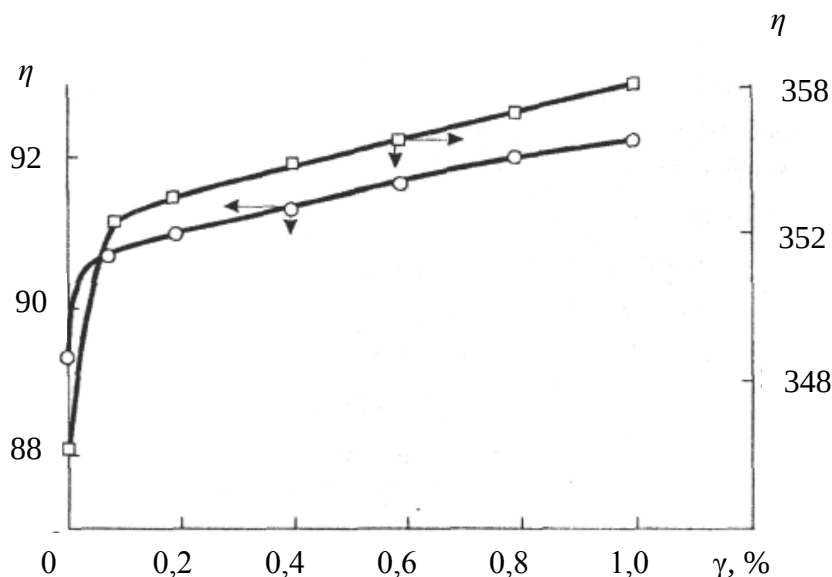


Рис. 9. 2. Зависимость вязкости η масла И-20 (1) и 15W40 (2) от содержания наночастиц углерода γ [2]

В процессе фрикционного взаимодействия наночастицы выполняют ряд других функций, приводящих к повышению износостойкости трибосистемы. В частности, наблюдается существенное изменение параметров микрошероховатости поверхностей контактирующих тел, обусловленное процессами микрорезания. Микроабразивное воздействие наночастиц приводит к образованию поверхностей с высокой адсорбционной активностью. Наномодификаторы типа оксидов, сиалонов, наноалмазов, обладая микроабразивным действием, активируют поверхность трения, способствуя формированию более прочных адсорбционных слоев смазки.

Следует отметить, что наночастицы, введенные в состав смазочной среды, а также образовавшиеся в ней в результате изнашивания компонентов пары трения, способны оказывать на трибосистему как положительное, так и отрицательное влияние. С одной стороны, налицо ряд благоприятных факторов, увеличивающих долговечность трибосистемы, таких как упрочнение поверхностных слоев, выравнивание поверхности с образованием малоугловой шероховатости, формирование устойчивых разделительных слоев, образование трибохимических продуктов со смазочными свойствами, увеличение стабильности реологических характеристик смазочного слоя при повышенных температурах. С другой стороны, наблюдается ухудшение противозносных и антифрикционных показателей смазок в результате трибодеструк-

ции и окисления; образование из частиц износа агрегированных структур, чрезмерно увеличивающих абразивное воздействие; интенсивное изнашивание агрегированными наночастицами деталей пары трения из материалов с невысокой твердостью; структурирование смазочного масла, приводящее к его чрезмерному загущению; коррозионное воздействие на поверхностные слои деталей узла трения. Такое комплексное воздействие наномодификаторов требует создания в трибосистеме определенных условий для преимущественной реализации благоприятных процессов, обеспечивающих уменьшение изнашивания трибосистемы. В частности, интенсивность изнашивания трибосистемы при наличии наночастиц в смазочной среде зависит от размера этих частиц, а именно: снижается с уменьшением их размера.

Можно выделить следующие основные направления разработки смазочных материалов с наномодификаторами различного состава [2]:

- введение наномодификаторов, способствующих реализации процессов микрорезания, удаления дефектного слоя с поверхности трения;
- введение наномодификаторов с высокой адсорбционной активностью для формирования разделительных слоев из ориентированных структур с повышенной устойчивостью к разрушению под действием сдвиговых напряжений и тепловых нагрузок;
- применение наномодификаторов в качестве носителей функциональных добавок, транспортирующих их к рабочим поверхностям компонентов трибосистемы;
- применение наномодификаторов для создания присадок, способных к трансформированию под действием эксплуатационных факторов с образованием продуктов трибохимических превращений со свойствами смазок.

Эффективность введения наномодификаторов в смазочные среды подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями последних лет [2]. В частности, установлено, что наночастицы оксидов кремния, алюминия, карбидов металлов, введенные в состав смазок, вызывают заметное повышение износостойкости и нагрузочной способности узлов трения. Благоприятное абразивное действие введенных в смазку наночастиц обусловлено удалением дефектных участков на поверхностях трения, формированием более прочных адсорбционных связей слоев смазки на участках поверхностей трения и структурирующим действием на компоненты смазки. На поверхностях, подвергнутых микрорезанию агломератами наночастиц, адсорбируются в основном противоизносные присадки. Агрегаты наночастиц оказывают полирующее действие на участках поверхности, существенно

меньших, чем единичные микронеровности. Поэтому они, в отличие от крупных абразивных частиц аналогичного состава, не вызывают интенсивного повреждения поверхностей трения. Кроме того, наночастицы, обладающие собственным или приобретенным нескомпенсированным зарядом, способствуют структурированию смазки, что также приводит к повышению нагрузочной способности смазочного слоя, снижению коэффициента трения.

Одним из перспективных направлений создания наносмазок является использование наночастиц в качестве носителей функциональных добавок. При этом практически все количество активной присадки адсорбируется на наночастицах и используется по назначению. Благодаря этому эффективность действия присадок существенно увеличивается (рис. 9.3).

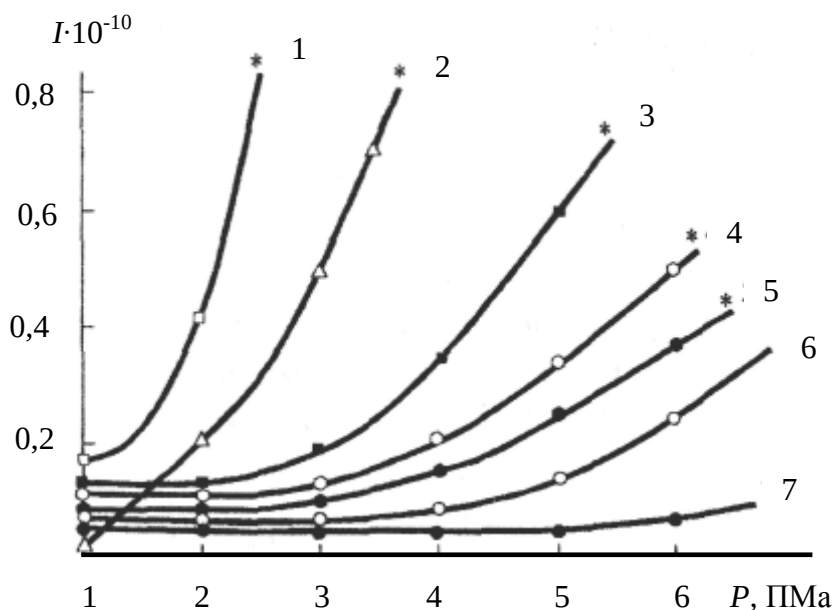


Рис. 9.3. Зависимость интенсивности изнашивания I от нагрузки P пары трения Ст45 – Ст40х, смазанной различными видами смазок [2]

Вид смазки: 1 – масло И-20, 2 – масло И-20 + 5 % стеарат меди, 3 – масло И-20 + 2,5 % дисперсной меди, 4 – масло И-20 + 2,5 % металлизированного графита, 5 – масло И-20 + 1% шихты, 6 – масло И-20 + 5% олигомера Ф-1, 7 – масло И-20 + 1% шихты + 5 % олигомера Ф-1. Скорость скольжения 0,5 м/с. * Отмечено явление задира на поверхностях трения. Образцы после приработки.

Высокий эффект противоизносного действия в смазках обеспечивают наночастицы с полимерным покрытием (полимер-композиционные наночастицы) (рис. 9.4). В частности, применение металлических или углеродных наночастиц с термопластичным покрытием на основе полиолефинов и полиамидов (соответственно МПКНЧ и УПКНЧ), существенно повышает нагрузочные характеристики смазок. При этом не только увеличивается нагру-

зочно-скоростной диапазон узла трения, но и существенно снижается коэффициент трения (с 0,08-0,1 для смазки Литол-24 до 0,03-0,05 для смазки Литол-24 + МПКНЧ). Важной особенностью композиционных наночастиц является способность к трансформированию под действием трибохимических факторов без образования коррозионно-активных продуктов типа кислородсодержащих компонентов и активных макрорадикалов, интенсифицирующих коррозионно-механическое изнашивание трибосистемы. Полимерная оболочка вокруг каждой композиционной наночастицы препятствует формированию крупных агрегатов, которые могут привести к чрезмерному абразивному воздействию на сопряженные детали пары трения.

На рис. 9.5 показаны схемы формирования разделительных слоев смазочных масел, модифицированных наночастицами.

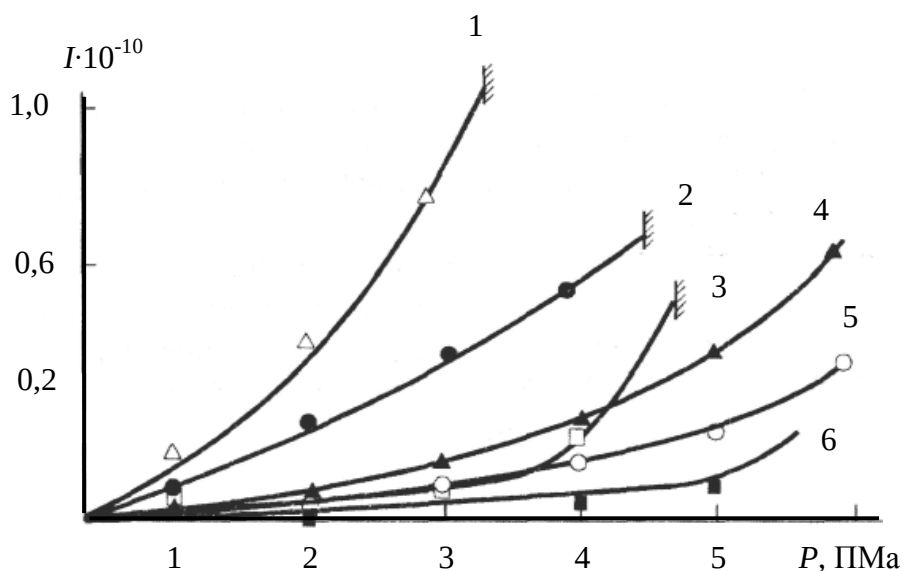


Рис. 9.4. Зависимость интенсивности изнашивания I от нагрузки P при трении пары сталь 45 – сталь 45, смазанной различными видами смазок [1]

Вид смазки: 1 – Литол-24, 2 – масло МВП + 5мас% стеарата меди, 3 – масло МВП + 5мас.% ПЭНД, 4 – масло МВП + МПКНЧ, 5 – Литол-24 + 5 мас.% ПЭНД + УПКНЧ, 6 – Литол-24 + МПКНЧ. Скорость скольжения 1 м/с

Наночастицы в маслах без специальных присадок оказывают поляризующее действие на окружающую углеводородную смазочную среду. Благодаря этому образуются разделительные структурированные слои, обладающие более высокой стойкостью к разрушению под действием нагрузок, температур и сдвиговых напряжений. Как следствие, повышается стойкость узла трения к процессам схватывания. Кроме того, наночастицы способны оказывать микрополирующее действие на поверхность, которая при этом начинает

активно адсорбировать компоненты смазочных масел с полярными функциональными группами.

При введении в состав масла активных присадок последние концентрируются вблизи наночастиц, формируя кластеры. В ходе фрикционного взаимодействия кластеры мигрируют к зоне непосредственного контакта. Таким образом, наночастицы выступают в роли носителей активных присадок, обеспечивая их транспортировку в эту зону. Благодаря этому приповерхностные слои деталей пары трения приобретают повышенную активность. Как правило, наночастицы располагаются в микронеровностях рельефа, где создаются своеобразные микрорезервуары активных присадок.

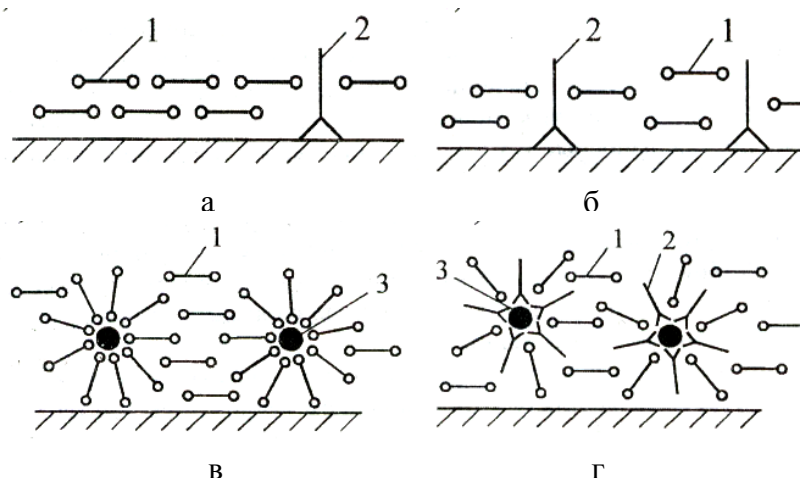


Рис. 9.5. Схема строения разделительных слоев углеводородной смазки [2]

Типы слоев: а - исходная смазка; б – смазка, модифицированная полярной присадкой; в – смазка, модифицированная наночастицами; г – смазка, модифицированная наночастицами и полярной присадкой.

1 – молекулы алифатических (парафиновых) или циклических (нафтенowych и ароматических) углеводородов; 2 – молекулы полярных присадок (мономерных или олигомерных); 3 – единичная наночастица

Механизм действия полимер-композиционных наночастиц аналогичен, но при этом происходит образование многокомпонентного разделительного слоя сложного строения, в котором участвуют и полимерные и низкомолекулярные ингредиенты смазки. Олигомерный компонент, нанесенный на поверхность полимерного покрытия композиционной наночастицы, выполняет функции активатора процесса формирования разделительного слоя.

9.1.2. Магнитные наносuspензии

Магнитные наносuspензии (обычно их называют магнитными жидкостями) представляют собой нанодисперсные устойчивые системы ферро- или ферромагнитных однодоменных частиц, диспергированных в различных жидкостях и совершающих интенсивное броуновское движение [3]. Относительная магнитная проницаемость таких систем $\mu \approx 10$ (у обычных жидкостей $\mu < 1$). Намагниченность насыщения концентрированных магнитных жидкостей может достигать ~ 100 Гс (~ 100 кА/м) в магнитных полях порядка 1 кЭ (~ 80 кА/м), при этом их вязкость может быть сравнима с вязкостью воды. Иногда к магнитным жидкостям относят сравнительно устойчивые суспензии магнитных частиц размером 0,1-10 мкм, однако действительно стабильными являются именно нанодисперсные системы с частицами диаметром $d_0 \approx 10$ нм (обычно в магнитных жидкостях функция распределения наночастиц по размерам имеет колоколообразную форму со средней шириной около 10 нм).

Равновесное распределение концентрации наночастиц c_q в зависимости от высоты h в поле силы тяжести описывается барометрической формулой

$$c_q = c_{q0} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (9.2)$$

где c_{q0} – концентрация наночастиц на высоте $h = 0$, m – масса наночастицы, g – ускорение силы тяжести, k – постоянная Больцмана, T – температура. Концентрация частиц экспоненциально убывает в $e \approx 2,7$ раз на характерной высоте $h_0 = kT/(\rho_1 - \rho_2)gV_0$, где V_0 – средний объём наночастиц, ρ_1 – плотность твёрдой фазы (дисперсной среды), ρ_2 – плотность жидкости (дисперсионной среды). Обычно $h_0 \approx 10$ см при комнатной температуре ($T = 293$ К) и при $V_0 = (\pi/6)d_0^3 \approx 0,5 \cdot 10^{-18}$ см³ (при $d_0 \approx 10$ нм). Для агрегативной устойчивости, т.е. для предотвращения слипания частиц, в суспенсию вводят стабилизаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Обычно ПАВ состоят из полярных органических молекул длиной 1,5-2 нм, создающих на поверхности частиц адсорбционно-сольватные защитные слои, препятствующие сближению и слипанию частиц под действием межмолекулярных сил (близодействующих сил притяжения). Одним из наиболее распространённых видов ПАВ является олеиновая кислота $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7CO-OH^+$, которая своей полярной “головкой” OH^+ притягивается к поверхности наночастиц, образуя на ней плотный молекулярный слой толщиной $\delta \approx 2$ нм. В неполярных дисперсион-

ных средах (масло, керосин, додекан, октан и т. д.) гибкие неполярные концы ПАВ, родственные жидкости-носителю, направлены от частицы к жидкости (рис. 9.6, а). Устойчивость наночастиц в полярной жидкости, например в воде, обусловлена характерным расположением двух слоев ПАВ: родственные полярной жидкости-носителю полярные “головки” второго слоя ПАВ направлены от частицы к жидкости (рис. 9.6, б).

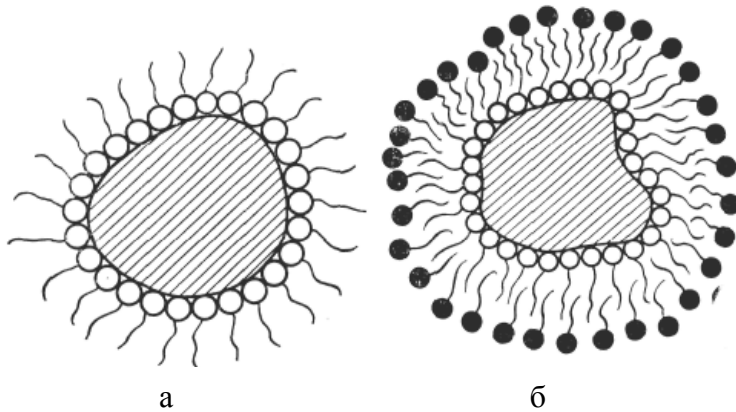


Рис. 9.6. Наночастицы магнитной жидкости [3]

а – наночастица в неполярной жидкости с адсорбированным на ней слоем ПАВ (олеиновой кислоты); б – наночастица в полярной жидкости (в воде), окружённая слоями олеиновой кислоты и олеата натрия, растворимого в воде.

Величина магнитной восприимчивости магнитной жидкости повышается при увеличении размера магнитных наночастиц и их объёмной концентрации C в суспензии. Размер наночастиц $d_0 \approx 10$ нм является оптимальным, так как это – наибольший размер, при котором наночастицы ещё не слипаются (не агрегируют) из-за магнитного диполь-дипольного взаимодействия при комнатных температурах (слипанию наночастиц

препятствует их тепловое движение). Действительно, обычно средний магнитный момент наночастиц $m_0 \approx 2 \cdot 10^{-16}$ Гс·см³, если их объём $V_0 \approx 0,5 \cdot 10^{-18}$ см³ и спонтанная намагниченность $M_s \approx 0,5 \cdot 10^3$ Гс. Поэтому средняя энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия между соседними наночастицами $\sim m_0/r_0$ не превышает энергии их теплового движения $\sim kT$ при комнатной температуре, когда $d_0 \approx 10$ нм и среднее расстояние между центрами наночастиц $r_0 = d_0 + 2\delta$.

Максимальная объёмная концентрация C_m наночастиц в суспензии зависит от отношения δ/d_0 и от распределения наночастиц по размерам:

$$C_m = (\pi / 3\sqrt{2})(1 + 2\delta / d_0)^3. \quad (9.3)$$

В случае, когда все наночастицы являются одинаковыми шарами диаметром d_0 , при их плотной гексагональной или гранецентрированной кубической упаковке $C_m \approx 0,27$ при $d_0 = 10$ нм и $\delta = 2$ нм. Обычно в магнитных жид-

костях наночастицы имеют разные размеры и их можно упаковать более плотно. В принципе, C_m может достигать значений более 0,3. Однако, как правило, у магнитных жидкостей $C_m = 0,1-0,2$, а вязкость близка к вязкости воды.

В магнитных жидкостях обычно используют наночастицы из магнетита, железа, кобальта, ферритов-шпинелей, а в качестве дисперсионной среды служит вода, углеводородные и кремнийорганические жидкости. Существуют также магнитные жидкости на основе вакуумного, трансформаторного, вазелинового масла и т. д. Для создания электропроводных магнитных жидкостей в качестве дисперсионной среды используют ртуть или эвтектические сплавы индий – галлий – олово, содержащие наночастицы Fe, Ni, Co, стабилизированные оловом, висмутом, литием.

Наибольшее распространение получили магнитные жидкости на основе магнетита (Fe_3O_4), диспергированного в керосине и стабилизированного олеиновой кислотой. При концентрации магнетита в суспензии $C \approx 0,1-0,2$ его намагниченность насыщения $M_s \approx 30-60$ Гс, $\mu \approx 5$, а динамическая вязкость (коэффициент внутреннего трения) $\eta \approx 10^{-2}$ г·см⁻¹·с⁻¹ сравнима с вязкостью воды.

Как отмечалось выше, наночастицы магнитной жидкости совершают броуновское движение. Это движение носит хаотический характер и осуществляется под действием ударов молекул дисперсионной среды. Интенсивность броуновского движения не зависит от времени, но повышается с ростом температуры среды, уменьшением ее вязкости и размеров частиц. Причиной броуновского движения является тепловое движение молекул среды и отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых наночастицей со стороны окружающих ее молекул, т.е. броуновское движение обусловлено флуктуациями давления. Удары молекул приводят наночастицу в беспорядочное движение: ее скорость быстро меняется по величине и направлению.

В магнитной жидкости при комнатной температуре наночастицы движутся с тепловыми скоростями $v_T \approx 10^2$ см/с, а характерное время, за которое наночастица изменяет направление движения, составляет $t \approx \rho_1 V_0 / 3\pi\eta d_0 \approx 10^{-10}$ с. За это время наночастица перемещается на расстояние $\sim 0,1$ нм. Совершая быстрое хаотическое движение с “шагом”, приблизительно равным 0,1 нм, наночастица медленно диффундирует, продвигаясь в среднем на расстояние $L = (2Dt)^{1/2}$ за время t , где $D = kT/3\pi\eta d_0$ – коэффициент диффузии. За время $t = 1$ мкс наночастица смещается на расстояние $L \approx 10$ нм, т. е. на свой размер. В ходе своего движения наночастицы совершают беспорядочное вращение,

поворачиваясь на угол ~ 1 рад за время броуновского вращения $\tau_B \approx \pi(d_0 + 2\delta)3\eta/2kT \approx 1$ мкс при $\eta \approx 10^{-2} \text{ Г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

Характерной особенностью магнитных жидкостей является эффект суперпарамагнетизма [4]. Он проявляется в особом изменении магнитных свойств наночастиц, когда при уменьшении их размера ниже некоторого критического значения их разбиение на домены становится энергетически невыгодным и, как следствие, полидоменные наночастицы превращаются в однодоменные. Магнитные жидкости представляют систему однодоменных наночастиц с однофазной намагниченностью, если их температура T остается ниже точки Кюри для ферромагнетиков T_c . Магнитный момент каждой наночастицы хаотически переориентируется относительно её кристаллографических направлений из-за тепловых флуктуации. Такие суперпарамагнитные наночастицы свободно флуктуируют, как в парамагнетике. Суперпарамагнитная восприимчивость, характеризующая способность намагничиваться во внешнем магнитном поле, в магнитных жидкостях при комнатной температуре в $\sim 10^4$ раз превышает восприимчивость обычных жидкостей.

При их нагревании магнитных жидкостей выше T_c их магнитная восприимчивость существенно уменьшается. Этот факт лежит в основе явления термомагнитной конвекции. Слои магнитной жидкости $T < T_c$, обладая большей магнитной восприимчивостью, способны втягиваться в области с большей напряжённостью магнитного поля, вытесняя более нагретые слои (с $T > T_c$).

Так возникает термомагнитная конвекция, которая по интенсивности может во много раз превосходить обычную гравитационную конвекцию, причём величину и направление термомагнитной конвекции можно изменять при помощи магнитного поля. Термомагнитную конвекцию можно использовать, например, для увеличения теплообмена в силовых трансформаторах, применяя магнитную жидкость на основе трансформаторного масла.

Эффект притяжения магнитной жидкости к магниту широко используется в различных устройствах. Сила магнитного притяжения, действующая на единичный объём магнитной жидкости, равна произведению её намагниченности на градиент магнитного поля и направлена вдоль этого градиента. Например, на 1 см^3 магнитной жидкости на основе магнетита с $C = 0,2$ в поле $H = 3 \text{ кЭ}$ при градиенте $1 \text{ кЭ}\cdot\text{см}^{-1}$ действует сила $\approx 50 \text{ Г}$, т. е. сила, в 50 раз превышающая вес 1 см^3 жидкости. Поэтому немагнитные тела легко всплывают в магнитной жидкости, находящейся в магнитном поле с градиентом вдоль

направления силы тяжести. Это явление используют при создании сепараторов цветных металлов и других немагнитных материалов.

На основе магнитных жидкостей создаются смазки, которые удерживаются магнитным полем в зоне контакта трущихся поверхностей, герметичные подшипники скольжения, подвижные вакуумные уплотнения, выдерживающие высокий перепад давлений. Магнитные жидкости применяют в робототехнике, в переключающих устройствах и клапанах, управляемых магнитным полем. Они также используются в громкоговорителях для улучшения их амплитудно-частотной характеристики.

В электрических или магнитных полях магнитные жидкости становятся подобными одноосным кристаллам, проявляя анизотропию тепло- и электропроводности, вязкости, а также анизотропию оптических свойств (двулучепреломление, дихроизм, анизотропия рассеяния). Эти эффекты связаны с ориентацией вдоль внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ или электрического поля $\mathbf{E}$ несферических наночастиц, а также с их выстраиванием в плотные цепочки, направленные вдоль поля. Величины электро- и магнитооптических эффектов в магнитных жидкостях на 6 порядков превосходят аналогичные величины в обычных жидкостях, поскольку объём наночастиц в 10^6 раз превышает объём молекул. В скрещенных электрических и магнитных полях магнитные жидкости подобны двуосному кристаллу, в котором оптическую анизотропию можно изменять как по величине, так и по направлению. При определенном соотношении между $\mathbf{H}$ и $\mathbf{E}$, направленных перпендикулярно друг к другу, наблюдается эффект компенсации оптической анизотропии. Этот эффект используют для визуализации и измерения электростатических полей (путем измерения компенсирующего магнитного поля). Кроме того, для визуализации магнитных полей можно использовать скрещенные поляроиды с помещённым между ними слоем магнитной жидкости. Магнитные жидкости коллоиды применяют для визуализации доменных стенок в ферромагнетиках, а также для наблюдения скрытых дефектов в непрозрачных магнитных материалах.

Большие перспективы имеет применение магнитных жидкостей в медицине, в частности, для направленного транспорта лекарств, герметизации повреждённых участков внутренних органов, создания локальной гипертермии и т. д.

9.1.3. Лекарственные наносуспензии

Около 90% выпускаемых лекарственных препаратов представляют собой кристаллические вещества, большинство которых плохо растворяются в воде и других растворителях. Следствием плохой растворимости лекарств являются их малая биоактивность и степень усвоения (всасывания) организмом, что существенно снижает их терапевтическое действие. Радикальным решением проблемы является приготовление таких лекарств в виде наносуспензий [4-6].

Дисперсность является важнейшей характеристикой лекарственных наносуспензий, особенно в случае их применения для внутривенной инъекции: с уменьшением размеров частиц не только увеличивается эффективность их усвоения организмом, но также снижается опасность возникновения тромбов в результате закупорки частицами кровеносных сосудов. Однако при этом следует заметить, что утверждения типа “чем меньше частицы лекарства, тем лучше продукт” в общем случае являются неправомерными. Существует ряд специфических требований, предъявляемых к свойствам лекарственных наносуспензий, размеры частиц которых должны быть специально подобраны с учетом достигаемой терапевтической цели. Так, в случае, когда требуется очень быстрое всасывание, предпочтительным является размер около 100-200 нм. Если желательно более длительное растворение, средний диаметр частиц должен лежать в более высокой нанометровой области, например, 800-1000 нм.

Одной из наиболее перспективных технологий получения лекарственных

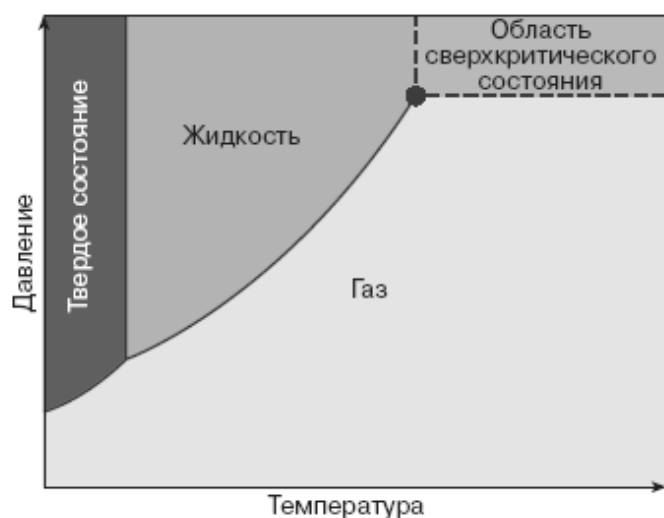


Рис. 9.7. Фазовая диаграмма чистого вещества, учитывающая его сверхкритическое состояние [7]

ных наносуспензий является технология сверхкритических жидкостей [4].

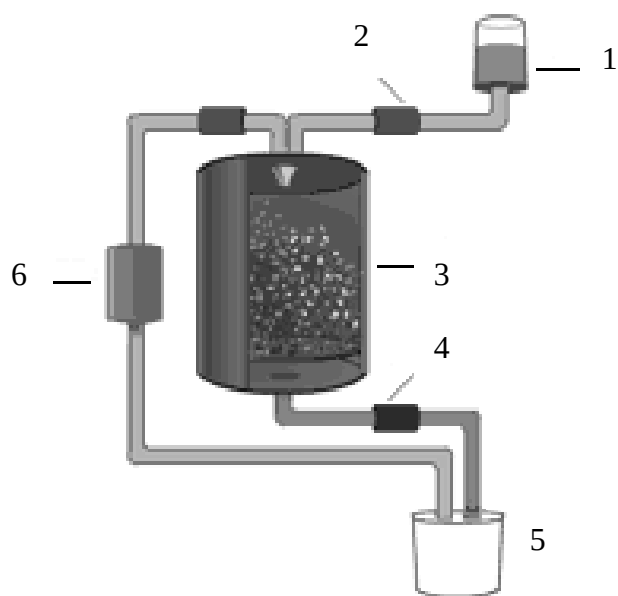
Сверхкритические жидкости (сверхкритические флюиды) представляют собой особое состояние вещества, в которое способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры T_k и давления P_k (рис. 9.7).

Вещество в сверхкритиче-

ском состоянии состоит из свободных молекул и многочисленных слабо связанных молекулярных комплексов – нанокластеров. Расстояния между находящимися в сверхкритической фазе частицами (молекулами и нанокластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Внутри нанокластеров молекулы располагаются хаотическим образом, а энергия их взаимодействия молекул очень мала. В то же время скорости, с которыми отдельные молекулы входят в нанокластеры или покидают их, очень высоки. Следствием этого является низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической среды. Таким образом, сверхкритические среды представляют собой некоторое промежуточное состояние между жидкостями и газами. Можно сказать, что сверхкритические среды – это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей.

К числу веществ, которые наиболее удобно, рентабельно и безопасно использовать в качестве сверхкритической фазы, относится диоксид углерода CO_2 ($T_k = 31,1^\circ\text{C}$ и $P_k = 72,8$ атм).

На рис. 8.8 показана установка для получения наночастиц по технологии суперкритических жидкостей. Жидкий диоксид углерода подается под давлением с определенной скоростью



в кристаллизационную камеру при постоянной температуре. Раствор лекарственных веществ перемешивается и диспергируется вместе с диоксидом углерода. Образовавшиеся в результате кристаллизации раствора наночастицы осаждаются в сосуде (рис. 9.9).

Для получения лекарственных наносuspензий также перспективно использовать технологии, основанные на ультразвуковом диспергировании кристаллических микро-размерных частиц до наноразмерных [5]. Ультразвуковое диспергирование частиц происходит по двум основным механизмам: в результате кавитационного разруше-

Рис. 9.8. Установка для получения наночастиц по технологии сверхкритических жидкостей [8]

1 – лекарственный раствор, 2 – помпа,
3 – кристаллизационная камера,
4 – регулятор давления, 5 – сверхкритический жидкий CO_2 , 6 – CO_2

ния – под действием ударных микроволн и микропотоков, возникающих при захлопывании кавитационных пузырьков, и в результате гидроабразивного разрушения – при соударениях частиц, движимых микропотоками и акустическими течениями. В качестве примера на рис. 9.10 представлены нанокристаллы фуразолидона после обработки водной микросуспензии ультразвуком.

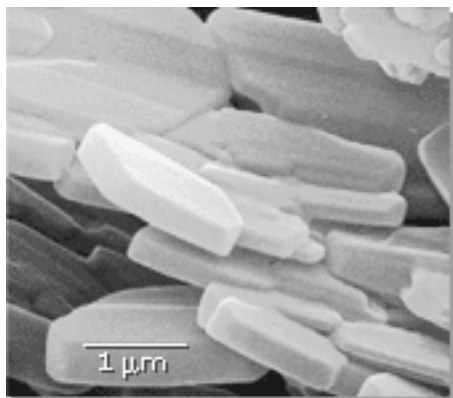


Рис. 9.9. Нанокристаллы, полученные по технологии сверхкритических жидкостей [8]

В практике диспергирования довольно трудно получать высокодисперсные суспензии строго контролируемым образом, поскольку степень измельчения частиц зависит от многих факторов, которые не всегда поддаются учету. К их числу, в частности, относятся концентрация, размер, форма и структура исходных частиц (последняя определяет их прочностные свойства). Обычно частицы в исходном состоянии представляют собой не индивидуальные монокристаллы, а конгломераты. Они характеризуются сложной топографией поверхности, наличием микротрещин, капилляров, каверн. Форма и структура

частиц изменяются сложным образом в ходе диспергирования. Как следствие, сам характер диспергирования изменяется во времени. В случае получения лекарственных наносуспензий особого внимания заслуживает тот факт, что диспергирование наночастиц (субмикрочастиц) может сопровождаться их растворением. Развитию растворения способствует интенсификация диффузионных процессов за счет кавитационных эффектов, даже если растворимость исходных микрочастиц в жидкости крайне мала. Более того, скорость растворения наночастиц резко возрастает по мере уменьшения их размеров. Последнее обстоятельство приобретает особое значение в связи с получением лекарственных наносуспензий. С одной стороны, растворение приводит к повышению дисперсности. С другой стороны, следствием растворения является перераспределение лекарства между твердой и жидкой фазами суспензии, причем, скорость его усвоения организмом в разных фазах различна, что может привести к изменению первоначально заданных терапевтических свойств лекарства. Важным обстоятельством, заслуживающим внимания, является возможность взаимодействия протекающих параллельно процессов диспергирования и растворения, влияния одного из них на характер развития

другого. Необходимо также учитывать факторы, которые определяют не только скорость развития этих процессов, но и пределы их развития во времени с учетом изменения состояния суспензии в целом.

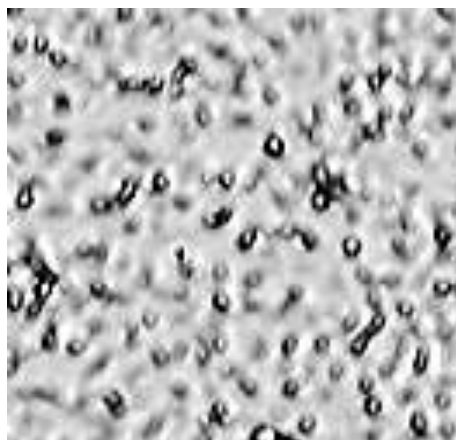


**Рис. 9.10. Нанокристаллы
фуразолидона после обработки
ультразвуком**
Средний размер частиц 400 нм
(до обработки 9,5 мкм)

Ультразвук может быть использован для получения наносуспензий не только в процессе диспергирования частиц, но в процессе их образования при кристаллизации [6]. При этом важно создавать такие условия кристаллизации, при которых в сильно пересыщенном растворе, первоначально сохраняющем свою устойчивость в статическом состоянии, инициируется лавинообразное зародышеобразование. В случае ультразвуковой кристаллизации эти условия обеспечиваются за счет резкого повышения локальной концентрации раствора в областях гидродинамических возмущений. Обычно

кавитационный режим устанавливается почти мгновенно с введением ультразвука в раствор. Так же, почти мгновенно в растворе образуется облако из множества мельчайших кристаллов. Выделение из раствора довольно большой массы кристаллического продукта, что возможно при достаточной интенсивности и длительности ультразвукового кавитационного воздействия, приводит к значительному снятию пересыщения, так что первоначально высокая концентрация раствора снижается почти до равновесного значения. Благодаря этому рост образовавшихся кристаллов существенно замедляется и, как следствие, формируется мелкокристаллический осадок.

Как правило, при одних и тех же параметрах ультразвуковой обработки с повышением пересыщения раствора ΔC уменьшается размер образующихся кристаллов и одновременно увеличивается массовый выход кристаллического продукта, чему можно дать следующее объяснение.

При кристаллизации в статических условиях (без ультразвука) интенсивность зародышеобразования (количество центров кристаллизации, возникающих в единице объема раствора в единицу времени), описывается следующим уравнением:

$$J_n = k_n(\Delta C)^a, \quad (9.4)$$

где k_n и α – константа и параметр процесса зародышеобразования. Зародышеобразование в этом случае происходит в результате флуктуаций концентрации раствора. Растворы с начальным пересыщением ΔC находятся в устойчивом состоянии, если $\Delta C < \Delta C_{cr}$, где ΔC_{cr} – критическое пересыщение, при превышении которого происходит лавинообразное зародышеобразование ($\Delta C_{cr} = C_{cr} - C_o$, где C_{cr} – критическая концентрация: $C_c < C_{cr}$).

С подачей ультразвука в растворе в результате кавитации возникают области гидродинамических возмущений, в которых концентрация возрастает до значения $C_c^* > C_{cr}$ и, соответственно, пересыщение увеличивается до значения $\Delta C^* > \Delta C_{cr}$ ($\Delta C^* = C_c^* - C_{cr}$). При этом каждый захлопывающийся пузырек представляет собой источник, генерирующий некоторое количество центров кристаллизации n , которое можно рассматривать как меру кристаллизационной активности пузырьков. Значение n может быть определено с помощью следующего уравнения, аналогичного по форме уравнению (9.4):

$$n = k_n^* (\Delta C^*)^{\alpha^*}, \quad (9.5)$$

где k_n^* и α^* – константа и параметр процесса зародышеобразования, инициируемого одиночными пузырьками при их захлопывании.

Интенсивность кавитационного зародышеобразования пропорциональна количеству пузырьков, захлопывающихся в единице объема в единицу времени, и их кристаллизационной активности:

$$J_n^* = J_c \gamma k_n^* (\Delta C^*)^{\alpha^*}, \quad (9.6)$$

где J_c – интенсивность кавитации (количество пузырьков, возникающих в единице объема в единицу времени), γ – доля захлопывающихся пузырьков.

Чем больше ΔC , тем легче достигнуть ΔC_{cr} за счет кавитации, т.е. тем выше кристаллизационная активность пузырьков: каждый из них при захлопывании генерирует большее число центров кристаллизации n . Как следствие, возрастает суммарное число центров кристаллизации, генерируемых всеми захлопывающимися пузырьками, $N = J_n^* V t$, где V – обрабатываемый объем раствора, t – время обработки. Это ведет к более значительному снятию пересыщения, в результате чего средний размер частиц в образующемся кристаллическом продукте уменьшается. С другой стороны, чем больше ΔC , т.е. чем больше количество избыточно растворенного вещества, тем выше

вероятность получения максимально возможного выхода кристаллического продукта.

Следует отметить, что при недостаточном времени обработки раствора извлечение из него избыточно растворенного вещества оказывается неполным. Как следствие, в растворе после окончания обработки остается значительное пересыщение, т.е. создаются условия для дополнительного роста образовавшихся кристаллов. Во избежание этого кристаллы следует извлекать из раствора. Тем самым будет обеспечена высокая дисперсность кристаллического продукта. Однако при этом выход кристаллического продукта окажется сравнительно низким.

9.2. Наноэмульсии

Наноэмульсии (так же как и обычные эмульсии) в своем большинстве являются весьма неустойчивыми, поэтому для их стабилизации применяют специальные вещества – эмульгаторы, к которым относятся неорганические электролиты, высокомолекулярные и поверхностно-активные вещества.

Наноэмульсии играют большую роль в жизнедеятельности организма человека. Так, в состав крови входит эмульсия, дисперсной фазой которой являются эритроциты, а роль эмульгатора играют белки. Жиры, являясь необходимым компонентом продуктов питания, нерастворимы в воде и усваиваются в организме только в эмульгированном состоянии. Синтетические наноэмульсии находят применение в фармацевтической, химической, пищевой промышленности.

Наноэмульсии могут быть получены двумя различными путями: конденсационным – формированием капелек требуемого размера из центров каплеобразования, и диспергационным – дроблением сравнительно крупных капелек до наноразмерных [9, 10].

Среди конденсационных методов, позволяющих получать наноэмульсии с размерами капелек менее 1 мкм, наиболее эффективен метод конденсации из паров, когда пар одной жидкости (дисперсная фаза) инжектируется в объем другой жидкости (дисперсионная среда). Особенно перспективным является вариант этого метода, основанный на использовании наноаэрозолей. При этом в пересыщенный пар вводят наночастицы размерами около 10 нм, которые играют роль центров каплеобразования. В результате образуется

нанодисперсный туман, при пропускании которого через дисперсионную среду получают наноэмульсию.

Среди диспергационных методов заслуживает внимания электрический метод диспергирования, в котором капли жидкости дробятся до размеров 1 мкм и менее в электрическом поле высокого напряжения.

9.3. Наноаэрозоли

Минимальный размер наночастиц или нанокapель, образующих дисперсную фазу наноаэрозолей, определяется возможностью существования вещества в соответствующем агрегатном состоянии. Для образования дисперсной фазы необходимы агрегаты, состоящие, по крайней мере, из 20-30 молекул. Наноаэрозоли с твердой дисперсной фазой называются дымами (размер наночастиц до 10 нм и менее), а с жидкой – туманами (размер нанокapель до 100 нм и менее) [9, 10].

Аэрозольные наночастицы благодаря малым размерам обладают сильно развитой поверхностью, на которой могут активно протекать адсорбция, горение и другие химические реакции. Многие вещества в виде наноаэрозолей могут легко самовоспламеняться.

Наноаэрозоли широко распространены в атмосфере. Главным природным источником атмосферных наночастиц является минеральная пыль, выдуваемая ветром из почв, и частицы морской соли, образующиеся в океане. Самыми крупными поставщиками наночастиц на большие высоты в атмосфере служат вулканы, выбрасывающие в атмосферу вулканическую пыль. Интересно отметить, что вспышки формирования наночастиц совпадают со временем высокой солнечной активности. Кроме того, значительная часть наноаэрозолеобразуется в атмосфере искусственным путем – в основном за счет выбросов промышленных предприятий и транспорта. Аэрозольное загрязнение атмосферы отрицательным образом сказывается на экологической обстановке, которая усугубляется вследствие высокой седиментационной устойчивости наноаэрозолей: наночастицы могут длительное время находиться в воздухе во взвешенном состоянии и перемещаться воздушными потоками на большие расстояния. Например, время оседания водного тумана с размерами капель ≈ 500 нм в помещении высотой 3 м составляет несколько суток.

Вместе с тем, наноаэрозоли могут иметь и полезные практические применения. В частности, весьма эффективным представляется использование

наноаэрозолей в качестве средства защиты от биологического оружия. Опыты показывают [11], что термостойкие споры *Bacillus Globigii* (имитатор возбудителя сибирской язвы) уничтожаются в воздухе при комнатной температуре распыленными наночастицами из оксида магния и ему подобных реакционноспособных компонентов. Аналогичные результаты получены для бактерий кишечной палочки *E. coli* и некоторых других видов бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

К Главе 1

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 134 с.
2. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч.1: Основы нанoeлектроники. Мн.: БГУИР, 2001. 48 с.
3. Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 3. Перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах. Мн.: БГУИР, 2004. 88 с.
4. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
5. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.
6. Зоркий П.М., Лубнина И.Е.. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. №5. С. 300-307.
7. Чиркин А.А. Введение в биотехнологию. Витебск: УО ВГУ, 2004. 143 с.

К Главе 2

1. Суворов А.П. Микроскопия в науке и технике. М.: Наука, 1981. 137 с.
2. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
5. Суздалев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.:КомКнига, 2006. 592 с.
6. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
7. Сканирующая зондовая микроскопия, спектроскопия и литография. Учеб. пособие // НИИФП, ЗАО “НТ-МДТ”, Москва // [http: // www.ntmdt.com](http://www.ntmdt.com).

8. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.
9. Борисенко В.Е., Воробьева А.И. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология. Минск: БГУИР, 2003. 76 с.
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 134 с.
11. Толочко Н.К. Физические методы исследования материалов. Учеб. пособие. Витебск: ВГТУ, 1998. 138 с.

К Главе 3

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 134 с.
2. Борисенко В.Е., Воробьева А.И. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология. Минск: БГУИР, 2003. 76 с.
3. Optical Tweezers: An Introduction / <http://www.stanford.edu>
4. Optical Tweezers / <http://en.wikipedia.org>

К Главе 4

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
2. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л.. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1. Киев: издательский дом “Академперіодика”, 2001. 588 с.
3. Saranin A.A., Zotov A.V., Kotlyar V.G. et al. // Applied Surface Science. 2005. V.243. P.199-203.
4. Kotlyar V.G., Zotov A.V., Saranin A.A. et al. // Physical Review B. 2002. V.66. P.1-4.
5. Струк А.В., Кравченко В.И. Нанокomпозиционные полимерные материалы и технологии. В кн.: Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы // Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В. и др. М.: Энергatomиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. 519 с.
6. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для втуд. Высш. учеб. заведений // Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М.: Издательский центр “Академия”, 2005. 192 с.

7. Толочко Н.К. Механизмы зародышеобразования в растворах // XI Нац. конф. по росту кристаллов. Тез. докл., Москва, 13-17 декабря 2004 г. С. 51.
8. Толочко Н.К. Механизмы зародышеобразования в пересыщенных растворах // Вестник ВГУ, 2006, №4(38), с.125-128.
9. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.
10. Шевченко В.Я. Структура наночастиц // 2-й научно-технический семинар “Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь - Россия”, 24-25 окт. 2002. Тезисы докладов. М.: ИМЕТ РАН, 2002. С. 7-9.
11. Богатилов О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник Российской Академии наук, 2003, т.73, №5, с. 426
12. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация жидкостей. М.: Наука, 1984. 323 с.
13. Гальперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. М.: Химия, 1975. 352 с.
14. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. 400 с.

К Главе 5

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л.. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1. Киев: издательский дом “Академперіодика”, 2001. 588 с.
2. Ю.И. Головин. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.
3. Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. М.: Издательство “Экзамен”, 2005. 688 с.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
5. M. Prato. Fullerene chemistry for materials science applications // J. Mater. Chem., 1997, 7 (7), 1097-1109
6. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
7. Суздалев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.:КомКнига, 2006. 592 с.

8. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
9. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки. УФН, 1997, Том 167, № 9. С. 945-972
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Пер. с японск. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. 134 с.
11. Попов В.А., Бишутская Е., Кулиш А.С., Лозовик Ю.Е. Нанотермометр, нанореле и наномотор, основанные на взаимодействии слоев нанотрубок. В кн.: Углеродные наночастицы в конденсированных средах. Сб. научн. тр. Минск: ИТМО НАНБ, 2006. С. 34-41.
12. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под. ред. М.М. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливасатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.
13. Handbook of Nanotechnology. Bharat Bhushan (Ed.). 2nd edition. Springer Science+Business Media, Inc. Le-TeX GbR, Leipzig, 2007. 1916 pp.

К Главе 6

1. Кригер Ю.Г., Игуменов И.К. Перспективы молекулярной нанотехнологии. В кн.: Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сб. статей под ред П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 59-62.
2. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
3. Зоркий П.М., Лубнина И.Е.. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / Встн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. №5. С. 300-307.
4. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Пер. с англ. Под ред. В.В. Власова, А.А. Варнека. Новосибирск, Наука, 1988. 334 с.
5. Цивадзе А.В. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов / Успехи химии, 2004, т. 73, № 1. С. 6-25.
6. Астахова А.В., Демина Н.Б. Современные технологии лекарственных форм: получение, исследование и применение комплексов включения лекарственных веществ с циклодекстрином (обзор) // Хим.-фарм. ж.. 2004. Т. 38, №2. С. 46-49.
7. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под. ред. М.М. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливасатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.

8. Современная кристаллография (в четырех томах). Том. 2. Структура кристаллов. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индебо В.Л. М.: Наука, 1979. 360 с.
9. Карякин А.А. Биосенсоры и биомолекулярная электроника. В кн.: Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Сб. статей под ред П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2005. С. 471-477.
10. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
11. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М.: Издательский центр "Академия", 2005. 192 с.
12. Каплун А.П., Ле Банг Шон, Краснопольский Ю.М., Швец В.И. Липосомы и другие наночастицы как средство доставки лекарственных веществ // Вопросы медицинской химии, 1999, №1 // <http://www.medi.ru>.

К Главе 7

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Учебное руководство. М.: Наука, 1978. 792 с.
3. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 4. Физические свойства кристаллов / Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. М.: Наука, 1981. 496 с.
4. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л.. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 1. Киев: издательский дом "Академперіодика", 2001. 588 с.
5. Наноструктурные материалы. Учеб. пособие / Андриевский Р.А., Рагуля А.В. М.: Изд. центр "Академия", 2005. 192 с.
6. Материаловедение. Учебник для высших учебных заведений. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
7. Технология металлов и материаловедение. Кнорозов Б.В., Усова Л.Ф., Третьяков А.В. и др. М.: Металлургия, 1987. 800 с.
8. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1981. 432 с.

9. Суздалев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.:КомКнига, 2006. 592 с.
10. Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др. М.: Издательство “Экзамен”, 2005. 688 с.
11. Жувикин Г. Лабиринты фотонных кристаллов // Компьютера, 2001, №30 // [http:// www. computerra.ru](http://www.computerra.ru)
12. Гаджиев Г.М., Голубев В.Г., Д.А., Курдюков А.Б. и др. Характеризация фотонных кристаллов на основе композитов опал-полупроводник по спектрам брэгговского отражения света // ФТП, 2005, т. 39, вып. 12. С. 1423-1429.
13. Витязь П.А., Шелехина В.М., Прохоров О.А., Гапоненко Н.В. Получение псевдокристаллических материалов на основе кремнезема // Весці НАНБ, сер. фіз.-тех. н., 2002, №1. С. 16-20.
14. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
15. Материаловедение и конструкционные материалы. Учебное пособие. Пинчук Л.С., Струк В.А., Мышкин Н.К., Свириденко А.И. Под ред. Белого В.А. Мн.: Вышэйшая школа, 1989. 461 с.
16. Строение и свойства авиационных материалов: Учебник для вузов. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С. и др. Под ред. Белова А.Ф., Николаенко В.В. М.: Металлургия, 1989. 368 с.
17. Физическое металловедение. В 3-х т. Под ред. Кана Р.У., Хаазена П.Т. Т.2: Фазовые превращения в металлах и сплавах с особыми физическими свойствами. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
18. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.Р. и др. М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. 519 с.
19. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
20. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
21. Борисенко В.Е., Воробьева А.И. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология. Минск: БГУИР, 2003. 76 с.
22. Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования // СОЖ, 2000, № 1, с. 56–63.
23. Зимон А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов. М.: Агар, 2003. 320 с.

24. Popat Ketul C., Mor Gopal, Grimes Craig, Desai Tejal A.. J. Poly (ethylene glycol) grafted nanoporous alumina membranes. *Membr. Sci.*. 2004. 243, № 1–2, с. 97–106.
25. Современная кристаллография (в четырех томах). Том. 2. Структура кристаллов. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индебом В.Л. М.: Наука, 1979. 360 с.
26. Handbook of Nanotechnology. Bharat Bhushan (Ed.). 2nd edition. Springer Science+Business Media, Inc. Le-TeX GbR, Leipzig, 2007. 1916 pp.
27. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни. *Соровский образовательный журнал*, 1998, №7.
28. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
29. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо, М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.; Т. 2. 422 с.
30. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил // *Успехи химии*. 1983. Т. 52., № 12. С. 1921-1973.
31. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 265 с.

К Главе 8

1. Борисенко В.Е., Воробьева А.И. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 2. Нанотехнология. Минск: БГУИР, 2003. 76 с.
2. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений // Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М.: Издательский центр “Академия”, 2005. 192 с.
3. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч.1: Основы нанoeлектроники. Мн.: БГУИР, 2001. 48 с.
4. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
5. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.
6. Гиваргизов Е.И. Кристаллические вис커еры и наноострия // *Природа*, 2003, №11.
7. Handbook of Nanotechnology. Bharat Bhushan (Ed.). 2nd edition. Springer Science+Business Media, Inc. Le-TeX GbR, Leipzig, 2007. 1916 pp.

8. Борисенко В.Е., Воробьева А.И., Уткина Е.А. Нанoeлектроника: Учеб. пособие для студентов. В 3 ч. Ч. 3. Перенос носителей заряда в низкоразмерных структурах. Мн.: БГУИР, 2004. 88 с.
9. Федосюк В.М. Многослойные магнитные структуры. Минск: БГУ, 2000. 197 с.
10. Суздалев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. 592 с.
11. Нанотехнологии в электронике. Под ред. Чаплыгина Ю.А. М.: Техносфера, 2005. 448 с.

К Главе 9

1. Материаловедение и конструкционные материалы. Учебное пособие. Пинчук Л.С., Струк В.А., Мышкин Н.К., Свириденко А.И. Под ред. Белого В.А. Мн.: Вышэйшая школа, 1989. 461 с.
2. Струк В.А., Кравченко В.И. Нанокomпозиционные полимерные материалы и технологии. В кн.: Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.Р. Рогачев и др. М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. 519 с.
3. Минаков А.А. Магнитные жидкости. В кн.: Физическая энциклопедия. Гл. ред. Прохоров А.М. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 673-675.
4. Shekunov B.Yu., York P. Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design. // J. Cryst. Growth, 2000. Vol. 211. P. 122-48.
5. Толочко Н.К., Мозжаров С.Е., Воронов Г.Г., Алексеев Н.А. Получение наносuspензий методом ультразвукового диспергирования. // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь – Россия: Материалы III международного семинара. Минск: ИТМО им. В.А.Лыкова НАН Беларуси, 2004. С. 240-241.
6. Толочко Н.К., Мозжаров С.Е.. Лекарственные наносuspензии. // XI Нац. конф. по росту кристаллов. Тез. докл., Москва, 13-17 декабря 2004 г., стр.470.
7. Леменовский Д.А., Багратишвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии. // Соревский образовательный журнал, 1999, №10. С. 36-41.
8. <http://www.nektar.com>
9. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. СПб.: Изд-во “Лань”, 2003. 336 с.

10. Зимон А.Д. Коллоидная химия. Учебник для вузов. М.: Агар, 2003. 320 с.
11. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для втуд. Высш. учеб. заведений // Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. М.: Издательский центр “Академия”, 2005. 192 с.