

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет

**В.С. КИРЧАНОВ**

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

*Утверждено  
Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов специальности «Фотоника и оптоинформатика»*

Издательство  
Пермского национального исследовательского политехнического университета  
2016

620.22 - 022.532 +620.3] (075.8)

ББК 30.3

К 43

Рецензенты:

Профессор кафедры физика металлов Пермского национального  
исследовательского государственного университета

д.ф.-м.н., проф. Л.В. Спивак.

Профессор кафедры общей физики Пермского национального  
исследовательского политехнического университета

д.ф.-м.н. проф. А.П. Рыбаков.

### **Кирчанов В.С.**

К 43 Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие /

В.С.Кирчанов; Пермский нац. исслед. политех. ун-т. – Пермь. Изд-во  
Перм. нац. иссл. политех. ун-та 2016- 193 с.

Пособие написано на основе лекций, по дисциплине «Наноматериалы и нанотехнологии», которые автор читает на протяжении ряда лет на факультете прикладной математики и механики для студентов бакалавров специальности «Фотоника и оптоинформатика». Изложен основной материал необходимый для изучения этой дисциплины, приведены тематический план, примерный список вопросов для зачета.

Рекомендовано студентам бакалаврам и магистрам специальности «Фотоника и оптоинформатика», а также лицам, которые интересуются новыми материалами и технологиями, используемыми в наномире.

Табл. 4, Ил. 165, Библиогр.

УДК 620.22

ББК 30.3

*Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета  
университета.*

ISBN 978-

□ Кирчанов В.С. 2016

□ ГОУ ВПО

Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>6</b>
<b>ЧАСТЬ I НАНОМАТЕРИАЛЫ</b> .....	<b>8</b>
<b>1. Нанокластеры и наноматериалы</b> .....	<b>8</b>
1.1. Нанокластеры и их классификация .....	8
1.2. Методы получения различных нанокластеров и наноструктур .....	9
1.3. Наноматериалы .....	18
<b>2. Углеродные нанокластеры, наноструктуры и наноматериалы</b> .....	<b>21</b>
2.1. Углеродные нанокластеры .....	21
2.2. Фуллерены .....	22
2.3. Фуллериты .....	24
2.4. Углеродные нанотрубки .....	25
2.5. Графен .....	33
<b>3. Объёмные наноструктурированные материалы</b> .....	<b>43</b>
3.1. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры .....	43
3.2. Наноструктуры и их свойства .....	46
3.3. Тонкие пленки .....	51
3.4. Металлические нанокластеры в оптических стеклах .....	52
3.5. Пористый кремний .....	54
3.6. Объёмные наноструктурированные материалы для фотоники .....	56
<b>4. Электрические и магнитные свойства наносистем и наноматериалов</b> .....	<b>60</b>
4.1. Электрические свойства наноструктур .....	60
4.2. Магнитные свойства наноструктур .....	64
4.3. Ферромагнитные жидкости .....	72
<b>5. Самосборка и катализ. Поверхностные эффекты</b> .....	<b>74</b>
5.1. Процесс самосборки. Монослои .....	74
5.2. Поверхностные эффекты .....	75
5.3. Электронные свойства поверхности металлов и оксидов металлов .....	80
5.4. Магнитные свойства поверхности металлов и оксидов металлов .....	81
5.5. Асорбция и катализ .....	81
5.6. Термодинамический подход к поверхности .....	83
<b>6. Биологические наноструктуры</b> .....	<b>84</b>
6.1. Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры .....	84
6.2. Биополимеры. Белки. ДНК-дублированная нанопроволока .....	87
6.3. Мицеллы и везикулы .....	92
6.4. Эмульсия .....	94
6.5. Особенности строения и область применения наноматериалов в медицине .....	94
<b>ЧАСТЬ II НАНОТЕХНОЛОГИИ</b> .....	<b>96</b>
<b>7. Нанотехнологии</b> .....	<b>96</b>
7.1. Определение технологии и нанотехнологии .....	96
7.2. Методы получения наноматериалов .....	99
7.3. Механические методы получения нанопорошков .....	99
7.4. Методы физического диспергирования .....	102
7.5. Методы химического диспергирования .....	103
7.6. Биологические методы получения наноматериалов .....	103

7.7. Пиролиз (термическое разложение) .....	105
7.8. Способы консолидации наноразмерных порошков .....	106
<b>8. Методы измерения, исследования и формирования наноструктур... 107</b>	
8.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия .....	107
8.2. Формирование квантовых точек посредством самоорганизации при эпитаксии .....	109
8.3. Нанолитография.....	111
8.4. Импринт – литография (нанопечатная литография).....	113
<b>9. Зондовые технологии ..... 114</b>	
9.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).....	114
9.2. Нанотехнологии на основе СТМ.....	118
9.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) .....	119
9.4. Применение АСМ в нанотехнологиях .....	122
9.5. Нанолитография на основе АСМ .....	123
<b>10. Методы исследований и измерений наноструктур ..... 128</b>	
10.1. Рентгеновский структурный анализ (РСА).....	128
10.2. Масс-спектрометрия .....	129
10.3. Электронная спектроскопия .....	130
10.4. Оптическая спектроскопия.....	131
10.5. Инфракрасная и рамановская спектроскопия .....	132
10.6. Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия .....	133
10.7. Мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма резонанс-ЯГР).....	134
10.8. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) .....	135
10.9. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).....	136
<b>ЧАСТЬ III ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ ..... 138</b>	
<b>11. Применения наноматериалов и нанотехнологий..... 138</b>	
11.1. Классификация низкоразмерных систем.....	138
11.2. Квантовые ямы, проволоки и точки.....	139
11.3. Оптические свойства квантовых точек (0D -системы) .....	143
11.4. Оптические свойства нанокластеров, наносистем и наноматериалов .....	144
11.5. Металлические нанокластеры в оптических стеклах.....	144
11.6. Оптические свойства полупроводниковых нанокластеров.....	146
11.7. Лазеры на квантовых точках .....	149
11.8. Полупроводниковые наноструктуры и наноустройства .....	151
<b>12. Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой ..... 154</b>	
12.1. Нанофотоника .....	154
12.2. Фотонные кристаллы .....	155
12.3. Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой (ФКВ) .....	155
12.4. Технология изготовления оптических волокон с ФКВ .....	158
12.5. Применение ФКВ .....	160
12.6. Формирование фотонной запрещенной зоны субмикронными брэгговскими решетками .....	161
12.7. Волоконные световоды с брэгговскими решетками.....	162

12.8. Сенсоры на основе оптических волноводов с фотонно-кристаллической структурой.....	163
<b>13. Периодические доменные структуры (ПДС) в сегнетоэлектрических кристаллах.....</b>	<b>165</b>
13.1. Периодические доменные структуры (ПДС).....	165
13.2. Методы формирования индуцированных доменов и периодических доменных структур в сегнетоэлектриках.....	167
13.3. Распространение и генерация оптических волн в ПДС волн.....	168
13.4. Нелинейные оптические эффекты в ПДС.....	170
<b>14. Наномашины и наноприборы.....</b>	<b>174</b>
14.1. Микроэлектромеханические системы (МЭМС).....	174
14.2. Нанозлектромеханические системы (НЭМС).....	176
14.3. Молекулярные и супрамолекулярные переключатели.....	178
14.4. Материалы и технологии будущего.....	179
14.5. Биоматериалы.....	180
14.6. «Умные» материалы.....	181
14.7. Бионические и самособирающиеся материалы.....	181
14.8. Наномасштабные материалы и сборка.....	183
14.9. Наноматериалы для информационных технологий.....	184
14.10. Техника отображения.....	185
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>187</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>189</b>
<b>СПИСОК ВОПРОСОВ ДЛЯ ЗАЧЕТА ПО «НАНОМАТЕРИАЛЫ и НАНОТЕХНОЛОГИИ».....</b>	<b>191</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие предназначено для обеспечения подготовки студентов (бакалавров по дисциплине «Наноматериалы и нанотехнологии») в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлениям 200700.62 – «Фотоника и оптоинформатика».

Целью изучения дисциплины «Наноматериалы и нанотехнологии» является изучение основных классов наноматериалов и нанотехнологий, применяемых при изготовлении устройств фотоники и оптоинформатики и освоении дисциплинарных компетенций.

В результате изучения дисциплины студент должен обладать следующими компетенциями:

**Знать:** основные классы наноматериалов и их свойства. Основные нанотехнологии получения современных наноматериалов, включая оптические наноматериалы, основные тенденции и направления развития современных оптических технологий (ПК-19).

**Уметь:** исследовать задачи и технологии волоконной оптики. Пользоваться методами поисковых систем, методами исследовательской работы в области оптических наноматериалов и нанотехнологий (ПК-2).

**Владеть:** навыками работы с объектами волоконной оптики. Навыками работы с технологиями получения оптических волокон и приборов на их основе (ПК-32).

Наноматериалы и нанотехнологии являются новой междисциплинарной областью науки и техники, изучающей наномир. Частицы размером 1- 100 нанометров придают сделанным из них материалам совершенно новые свойства и новое поведение. Эти, так называемые, наноматериалы, и способы их получения—нанотехнологии, имеют громадный потенциал для использования во всех практических областях. Нанотехнологии утверждают, следуя природе, новую парадигму всей производственной деятельности «снизу-вверх» от отдельных атомов к изделию, а не «сверху-вниз», как традиционные технологии, отсекающие лишний материал от массивной заготовки. Нанотехнологии создают новую философию техносферы. Нанотехнологическая революция полностью изменит все жизненно важные сферы деятельности человека и общества.

Литература, которая относится к этой области, практически необозрима. Автор использовал для изложения материала книги, которые являются учебниками, монографиями или справочниками. Это отличный переводной учебник Ч. Пула-мл., Ф. Оуэнса «Нанотехнологии» 5 изд. [1], это фундаментальная монография И.П. Суздалева «Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов», изд.2 [2], из последних отметим ценную монографию Ю.И. Головина «Основы нанотехнологий»[9]. Обе монографии произошли из лекционных курсов в МГУ. Можно рекомендовать солидный справочник «Нанонаука и нанотехнологии», Энциклопедия систем и жизнеобеспечения М. 2009-1000с. Представляет

интерес книга Р. Мартин-Пальма, А. Лахтакия «Нанотехнологии-ударный вводный курс»[10] (учебное пособие для технических университетов).

Задачей автора было создание компактного учебного пособия для изучения студентами старших курсов политехнического университета в течение одного семестра, основ наноматериалов и нанотехнологий, которые применяются также при изготовлении элементов, устройств и машин в фотонике, оптоинформатике и волоконной оптике.

Учебное пособие состоит из трех частей. В первой части изучаются последовательно нанокластеры, наноструктуры, наноматериалы. Их классификация, методы получения, структура, свойства. Во второй части рассматриваются технологии, различные нанотехнологии получения наноматериалов, и основные методы измерения, исследования и формирования наноструктур. Третья часть посвящена применения наноматериалов и нанотехнологий для получения низкоразмерных систем, оптическим волокнам с фотонно-кристаллической структурой, периодическим доменным структурам в сегнетоэлектрических кристаллах, наномашинам и наноприборам, функциональным материалам.

Учебное пособие может быть использовано студентами, обучающимися по бакалаврской программе в техническом университете, а также лицами, которые интересуются новыми материалами и технологиями, используемыми в наномире.

Автор заранее благодарит за указания возможных неточностей и дельные замечания, способствующие улучшению изложения.

В заключение выражаю благодарность научному редактору и рецензентам.

# 1 НАНОМАТЕРИАЛЫ

## 1.1. Нанокластеры и наноматериалы

### 1.1.1. Нанокластеры и их классификация

В диапазоне размеров 1 нанометр - 100 нанометров ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$  -  $100 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ м}$ ) возникает новый мир, в котором меняются физические и химические свойства любых вещества, и где сходятся предметы исследования физических, химических и биологических наук. *Наномир* - это часть пространства, в котором из атомов, путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое. Будущее наномира не только в том, что будет наноэлектроника или нанохимия или нанобиология. Важнейшим прикладным значением *наносостояния* является возможность *конвергенции* (схождения) неорганического, органического и биологического мира и создание невиданных ранее в природе новых веществ и существ.

Основной вклад в получение и исследование наноматериалов внесли химики. За 70-80 лет химики синтезировали несколько сот различных нанообъектов - частиц, материалов, структур. Это кентавры, коацерваты, тактоиды, фазоиды, аллофены, гигантские кластеры, фуллерены, фуллероиды, нанотрубки и т.п. Физики получили графен.

Что определяет многообразие структур в наномире? Ответ: квантовый характер наносостояния и особые статистические законы, доминирующие в наномире. Наносистемы далеки от равновесия, из-за наличия развитой поверхности. Положение атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически от положений в объеме кристалла. Состав приповерхностного слоя не соответствует стехиометрическому составу химического соединения.

*Наночастицами* считаются образования, состоящие из атомов или молекул с размерами меньшими 100 нанометров. Наночастицы (биологические, органические, металлорганические) являются некими индивидуальными образованиями, обладающими специфическим строением. В 1999 году были открыты когерентные границы в наночастицах (*кентаврах*). Это означало что «многофазные» наночастицы не имеют стандартных границ раздела. А.И. Русанов показал, что понятие фазового или агрегатного состояния неприменимо к наночастицам.

Между атомами вещества из таблицы Менделеева при расстояниях меньших или равных 1 нм возникают силы притяжения. В результате действия этих сил могут образовываться атомные конфигурации с прочными связями (ковалентными, ионными или металлическими) и слабыми (Ван-дер-вальсовскими, водородными).



Атомные ассоциаты, содержащие небольшое количество атомов, называют молекулами или *кластерами* (объединениями). Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются её квантовые свойства. Нанокластеры находясь на молекулярном уровне строения вещества в диапазоне 1 нм -100 нм, кардинально отличаются по свойствам от атомов и микрочастиц. Именно нанокластеры являются основными «элементами», из которых строятся различные нанообъекты живущие в наномире. Образуются размерные цепочки нанообъектов из наномира в микромир и далее в макромир:

*Изолированные одиночные нанокластеры* → *Наносистемы* → *Наноструктуры* → *Наноматериалы* → *Наноустройства* → *Нанотехнологии*.

Нанокластер подобен молекуле. Он состоит из атомов на поверхности и атомов внутри кластера. В нанокластере с размером несколько нанометров большая часть атомов находится на его поверхности, для больших нанокластеров – более 10%.

Изучение нанокластеров и наноструктур является предметом физической химии и включает способы получения нанокластеров, их свойства и применения в виде наноматериалов и технических наноустройств, используемых затем в различных нанотехнологиях.

Общепринятой классификации нанокластеров пока не существует.

Классификация нанокластеров (по способу получения) предложена Суздачевым И.П. [2]:

**1. группа** изолированные и слабо взаимодействующие нанокластеры:

- молекулярные кластеры,
- газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия, ртути, переходных металлов),
- углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры, коллоидные кластеры.

**2. группа** нанокластеров и наноструктур содержит:

- твердотельные нанокластеры и наноструктуры,
- матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры,
- кластерные кристаллы и фуллериты,
- компактированные наносистемы и нанокомпозиты,
- нанопленки и нанотрубки.

### 1.1.2. Методы получения различных нанокластеров и наноструктур

*Молекулярные кластеры* металлов - многоядерные комплексные соединения. Комплексные соединения состоят из центрального атома (комплексообразователя) и *лигандов* (молекул или ионов связанных с центральным атомом). В основе такой молекулярной структуры, находится окруженный лигандами остов из атомов металла. Кластером считается ядро, включающее более двух атомов. Они образуются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе. *Лиганд-*

*стабилизацией* называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атома или ионам.

*Газовые безлигандные кластеры* получают тремя способами:

1. С помощью сверхзвукового сопла.
2. С помощью газовой агрегации.
3. Испарением с поверхности твердого тела или жидкости.

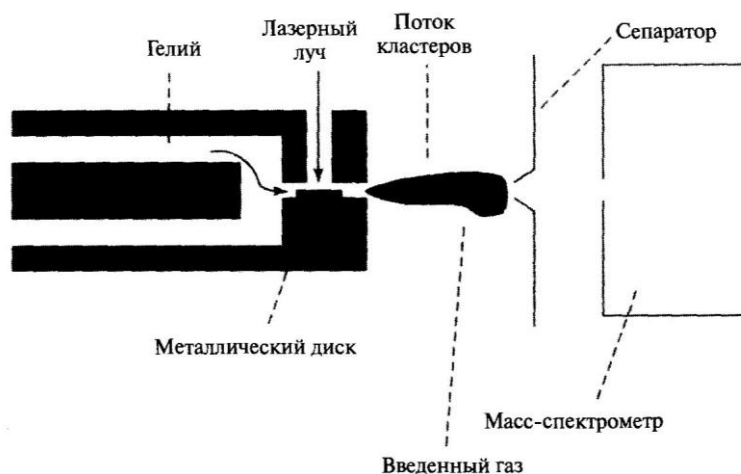


Рис. 1.1. Установка для получения наночастиц металлов лазерным испарением атомов с поверхности. [1]

Лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень. Происходит испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров из атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым излучением (УФ) и попадают в масс-спектрометр. см. рис.1.1. Масс-спектр представляют в виде зависимости количества атомов в кластере от отношения массы к заряду, см. рис.1.2.

Основные устройства для получения кластеров: источники кластеров, масс-спектрометры, детекторы.

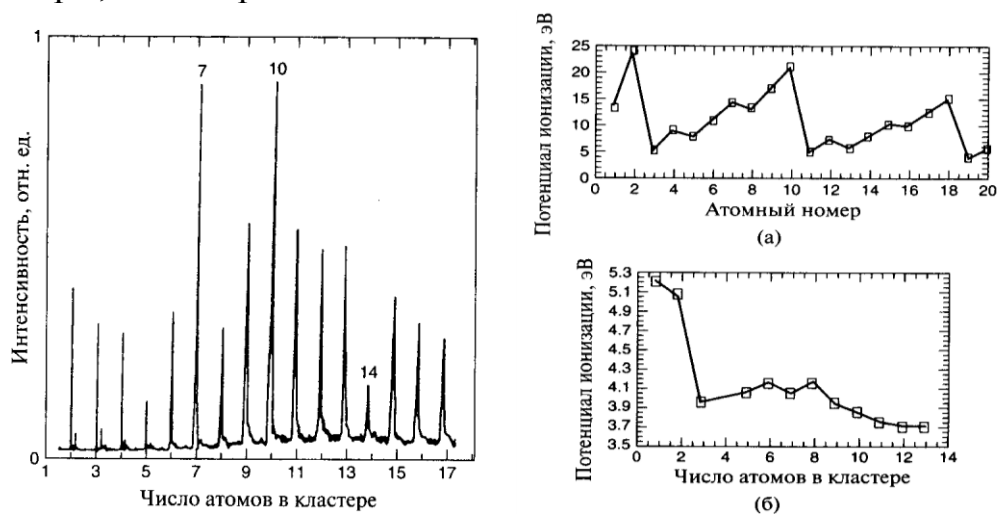
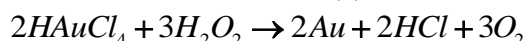


Рис. 1.2. слева. Показан масс-спектр кластеров свинца полученных третьим способом. Кластеры содержат в основном по 7 или 10 атомов свинца.[1]

Рис. 1.2. справа а) Приведена зависимость энергии ионизации изолированных атомов от атомного номера. б) Показана зависимость энергии ионизации наночастиц натрия (атомный номер = 11) от количества атомов в кластере. [1]

*Коллоидные кластеры* образуются в растворах в результате химических реакций и могут иметь размеры от 1 нм до 100 нм. Гидрофильные кластеры могут сорбировать на своей поверхности молекулы окружающей среды, поэтому они окружены оболочкой. Примеры: оксиды кремния, оксиды железа, и других металлов. Гидрофобные кластеры не абсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя.

Реакция, приводящая к возникновению коллоидного золя золота



Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют лигандами, или действием *поверхностно активных веществ* (ПАВ), например, олеиновая кислота. Металлические частицы называются *пассивированными*, если они покрыты слоем другого вещества.

К коллоидным наносистемам относятся наноэмульсии и мицелярные системы.

Молекулы ПАВ содержит гидрофобную (водоотталкивающую) часть (углеводородные радикалы) и полярную гидрофильную группу. При растворении ПАВ в воде происходит структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов, что приводит к уменьшению энтропии системы. Молекулы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются *мицеллами*. Образование мицеллы приводит к освобождению части структурированной воды, что увеличивает энтропию системы. При концентрациях близких к критической, мицеллы представляют собой сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро. При концентрациях больших критической, образуются несколько типов мицелл с размерами  $l \geq 10$  нм.

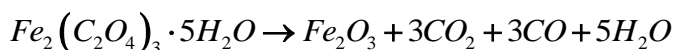
*Мицеллы* могут образовывать наноэмульсии - изотропные дисперсии двух не смешивающихся жидкостей. В наноэмульсионной системе мицеллы постоянно сталкиваются, могут коалесцировать и разрушаться, что приводит к непрерывному обмену их содержания. Обратные мицеллы используются для получения твердых нанокластеров. Смешиваются две идентичные эмульсионные системы с обратными мицеллами, которые содержат вещества *A* и *B*. В результате обмена образуется новое соединение *C*. Радиус кластера определяется радиусом обратной мицеллы. Нанокластеры металлов получают введением в наноэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя, например гидразина, или путем пропускания газов  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2$ . Так получены кластеры *Pd, Pt, rh, Ir* (3-5 нм).

#### *Твердотельные нанокластеры и наноструктуры*

Твердотельные кластеры формируются в ходе:

1. Твердотельных химических реакций в результате спекания,

Пример: реакция термического разложения оксалата железа



приводит к получению нанокластеров  $Fe_2O_3$ .

2. Под действием фотохимических реакций, пример: облучение халькогенидов серебра приводит к образованию зародышей, затем их рост до нанокластеров металла от 10 нм до 100 нм.

3. В процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую фазу, условия кристаллизации таковы, чтобы создать наибольшее количество центров кристаллизации, но скорость кристаллизации должна быть медленной.

4. В ходе механохимических реакций, используются шаровые и планетарные мельницы, вещество измельчается и создаются химически активные поверхности, что позволяет получить новые сплавы и интерметаллиды металлов при температурах ниже температуры плавления.

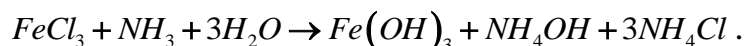
5. Под действием высоких давлений со сдвигом при давлении 5 Гпа =  $5 \cdot 10^4$  атм и сдвиге на  $360^\circ$  получаются наночастицы с размером 10 нм со свойствами отличными от исходного материала.

#### *Матричные нанокластеры и супрамолекулярные структуры*

Методы получения нанокластеров с использованием матриц позволяет получить изолированные друг от друга кластеры и изменять размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей за счет размера и свойств поверхности пор матрицы.

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла.

2. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора, как с применением растворов, так и твердотельных реакций. Размеры пор служат ограничением роста кластеров, при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических и органических сорбентов происходит путем пропитки матрицы солями и комплексами металла с проведением последующих реакций. Пример синтез нерастворимых нанокластеров гидроксида железа на стенках пор *полисорба* – сополимера стирола и дивинилбензола в реакции



3. Ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты имеют кристаллически упорядоченную ажурную структуру из кремнийкислородных и алюмокислородных тетраэдров, и позволяют получать организованные наноструктуры.

4. *Супрамолекулярные* (комплексные) структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур и супрамолекулярных структур. Это молекулярные нанокомпозиты, на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров. Супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры представляются в виде белков и полинуклеатидов.

### *Кластерные кристаллы и фуллериты*

Ближайшим аналогом кластерных кристаллов являются молекулярные кристаллы, которые кристаллизуются за счет слабых вандерваальсовых и водородных связей. По этому типу кристаллизуются глобулярные белки с размером 3 нм (гемоглобин). Если пассивировать поверхность коллоидного кластера лигандами, то получают кластерные кристаллы  $Ag_2S$  с размером (периодом) 3,0 нм, 4,0 нм, 5,8 нм. См. рис. 1.3.

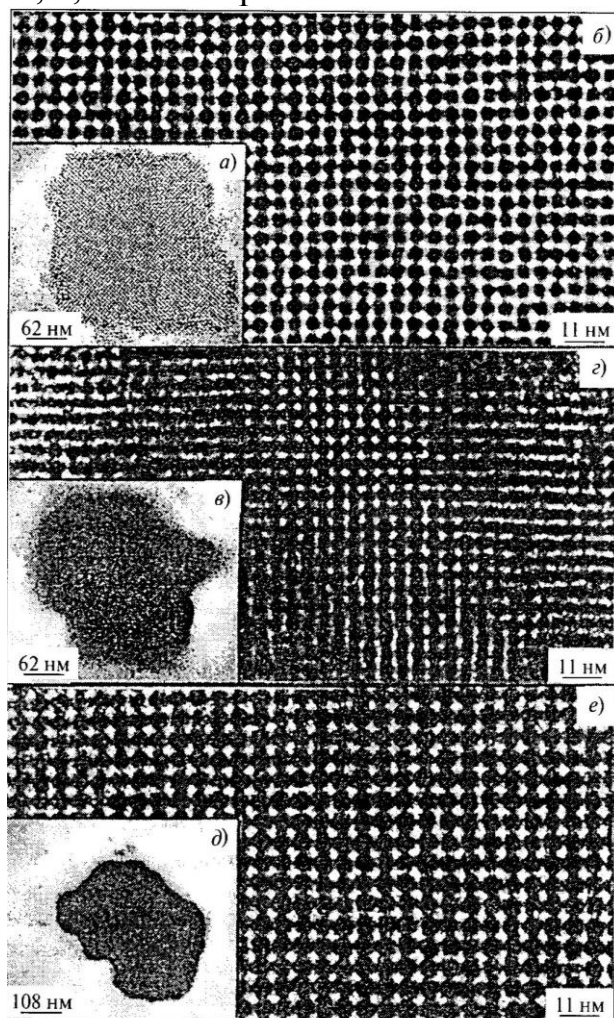


Рис. 1.3. Электронные изображения нанокристаллов  $Ag_2S$  а) со средним размером 3,0 нм (а,б), 4,0 нм (в,г), 5,8 нм (д,е)[2]

Фуллериты получают из газовых углеродных кластеров после действия высоких температур и давлений.

### *Компактированные наносистемы и нанокомпозиты*

Метод прессования с последующим спеканием приводит к образованию наноматериала нитрида титана  $TiN$  с размером кластеров 8-25 нм. Нанокристаллические твердые сплавы  $WC-Co$ , состоящие из нанокластеров карбида вольфрама  $WC$  (50 нм), растворенных в матрице  $Co$  кобальта.

2. Для компактирования наносистем применяют магнитоимпульсный метод. Прессование осуществляется импульсными волнами сжатия и сопровождается локальным разогревом за счет быстрого выделения энергии

при трении в процессе упаковки. Магнитоимпульсное прессование позволяет генерировать импульсы волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительность несколько микросекунд.

#### *Тонкие наноструктурированные пленки*

Тонкие наноструктурированные пленки это организованные наносистемы, в которых наноразмер проявляется только в одном измерении, а два других могут обладать макроразмерами.

1. В методе *эпитаксии* на ориентированную поверхность монокристалла наносят лазерным испарением или молекулярным пучком требуемое вещество.

2. Метод CVD (*химическое парофазное осаждение веществ*). Исходное вещество испаряется в отдельной камере, а затем переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на выбранную подложку. На рис.1.4. приведена схема установки, которая включает: 1-реактор с вращающейся 2-подложкой, 3-емкости для испарения *прекурсоров* (исходных веществ), системы подачи паров прекурсоров, газов носителей, газов реагентов и примесных газов и 8-систему откачки.

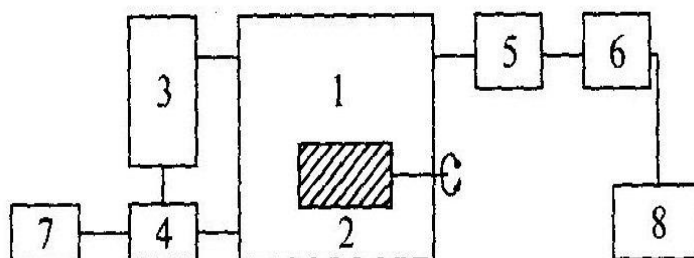


Рис. 1.4. Схема синтеза пленок химическим парофазным осаждением веществ.

1-реактор, 2 подложка, 3-емкость с карбонилем металла, 4-смеситель паров карбонила, 5-конденсатор паров карбонила, 6 –печь доразложения карбонила, 7-баллон газами, 8-вакуумный насос откачки [2]

Для получения пленок металла используют летучие *карбонилы* металлов (с *СОН*-группой), металлоцены, дикетонаны металлов, алкильные соединения металлов, галогениды металлов.

В области низких температур подложки первым фактором, определяющим рост пленки, является скорость разложения карбониллов. При температурах  $\approx 200^{\circ}\text{C}$  рост пленки переходит в диффузионную область и замедляется. Нагрев подложки внутри реактора осуществляется электрическим током и индукционным током высокой частоты.

Вторым фактором, определяющим рост пленки, является давление в реакторе и скорость откачки. При увеличении давления разложение карбониллов на поверхности подложки замедляется, и рост пленки замедляется.

Третьим фактором является концентрация исходного металлсодержащего соединения. Увеличение концентрации прекурсора ведет к его разложению уже в объеме реактора и образованию отдельных кластеров металлов.

Каталитические добавки снижают температуру разложения карбониллов и увеличивают скорость образования кластеров.

3. *Метод молекулярного наслаивания.* Состоит в организации поверхностных химических реакций с пространственным и временным разделением.

4. Нанопленки получают *путем осаждения и выпаривания коллоидных растворов.*

Пленки, полученные свободным падением кластеров на подложку, получаются организованными, но непрочными. Связывание кластеров лигандами упрочняет пленку, но разрушает её организацию.

5. Эффективным методом получения нанопленок служит *технология Ленгмюра-Блоджетт.* Предложен *Ленгмюром* в 1920 г. развит *Катрин Блоджетт* в 1932 г. На поверхности воды формируется монослой ПАВ, в который могут входить ионы металлов, комплексы металлов и нанокластеры.

Затем с помощью ванн Ленгмюра-Блоджетт пленки с поверхности жидкости переносятся на твердую поверхность. В результате получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Процесс получения показан на рис. 1.5.

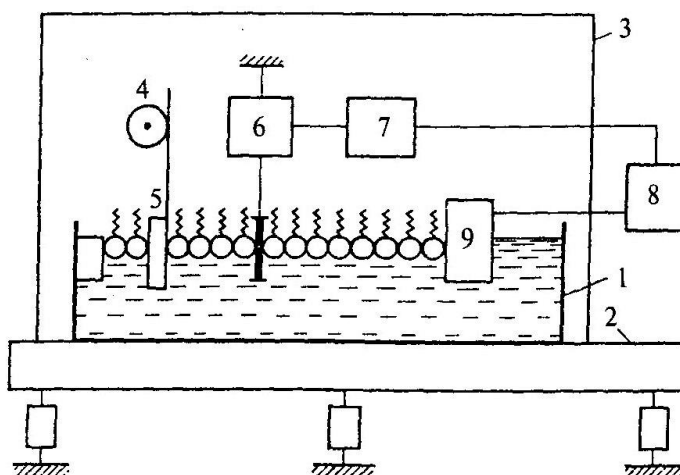


Рис. 1.5. Схема устройства для нанесения на твердую поверхность пленок Ленгмюра-Блоджетт. 1-ванна, 2-станина на амортизаторах, 3-прозрачный защитный кожух, 4-механизм подъема и опускания подложки; 5- подвижный барьер; 6-весы для измерения поверхностного давления, 7-схема управления мотором, 8-мотор управляющий подвижным барьером 9 [2]

На поверхность воды прыскивается раствор амфифильного соединения ПАВ. Количество вещества такое, что площадь его монослоя не превышает площадь рабочей поверхности ванны Ленгмюра. Затем с помощью плавучего барьера задается поверхностное давление, для перевода монослоя в жидкокристаллическое состояние, необходимое для переноса его на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Далее микрометрической подачей подложка опускается или поднимается сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/сек. Перед нанесением каждого следующего монослоя барьер автоматически сдвигается влево, чтобы сохранить давление на пленку, т.к. её часть ушла с подложкой. Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и *pH* поверхностного давления и скорости подачи подложки.

В зависимости от направления движения подложки сквозь монослой получается пленка Ленгмюра-Блоджетт различной молекулярной ориентацией. При движении подложки *вниз* (см. рис.1.6.а) на твердой гидрофобной поверхности формируется монослой с ориентированными к подложке гидрофобными хвостами ПАВ, который образует структуру X-типа. При движении гидрофильной подложки *вверх* (см. рис.6.б) формируется мульти слой называемый структурой Z-типа.

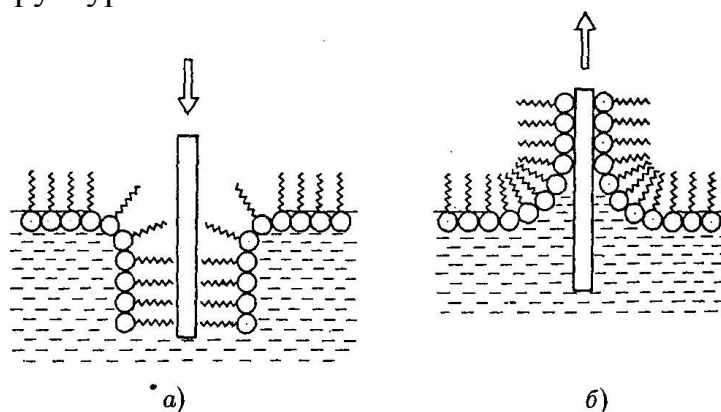


Рис. 1.6. Получение монослоев X-типа (а) и Z-типа (б) по Ленгмюру-Блоджетт [2]

В случае полимерных пленок возможно

- 1.Формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и перенос их на твердую подложку.
- 2.Формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку
- 3.Формирование монослоев из мономеров, перенесение их на твердую подложку, а затем полимеризация в пленке Ленгмюра-Блоджетт.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обнаружены в 1991 г. Иджимой и представляют собой цилиндрические организованные структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон. Нанотрубки встречаются в природном минерале шунгите.

1.Получение нанотрубок методом синтеза, основанный на *использовании дугового разряда* с графитовыми электродами, разработанный Кретчмером для получения фуллеренов из сажи. См. рис.1.7.

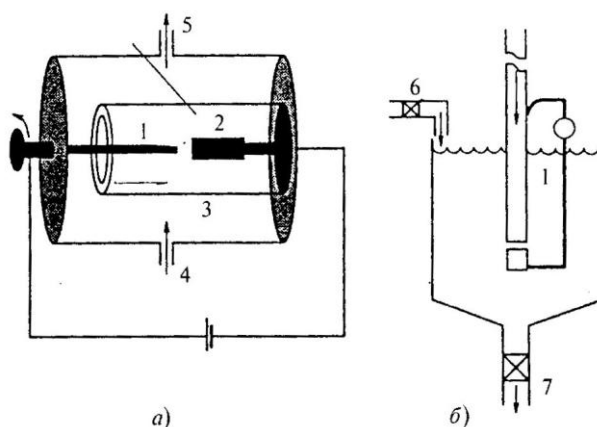




Рис. 1.7. Схема получения нанотрубок: а) Применением газовой среды. б) Применением жидкого азота. 1-расходуемый графитовый электрод, 2-катод, 3-водяное охлаждение, 4-подача инертного газа, 5-насос, 6-подача жидкого азота, 7-отбор нанотрубок.[2]

Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми стенками при давлении буферного газа ( $He$  или  $Ar$ ) около 500 Торр. Межэлектродное пространство поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм) за счет подвижного расходуемого анода. При токе 100 А и напряжении на электродах 25-35 В. Температура плазмы в межэлектродном пространстве достигает значений 4000 К. За счет конвекции атомы углерода уносятся в более холодную область плазмы, где часть из них образует нанотрубки.

2. Абляция (испарение) графита лазерным облучением в атмосфере буферных газа.

Применяется неодимовый лазер с длительностью импульса 8 нс и активным пятном на графитовом стержне -1,6 мм. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области вместе с буферным газом и осаждаются на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты включают фуллерены, наночастицы графита и углеродные нанотрубки однослойные и многослойные. Характеристики УНТ чувствительны к параметрам лазерного облучения, что позволяет синтезировать нанотрубки с заданными структурными свойствами.

### 3. Каталитическое разложение углеводородов

Каталитическое разложение углеводородов на поверхности металлического катализатора приводит к эффективному выходу УНТ. Схема синтеза приведена на рис.1.8. Катализатор состоящий из высокодисперсного металла, заполняет керамический тигель, заключены в трубчатую печь при температуре 700-1000 °С и продувается смесью газообразного углерода и буферного газа, например смесью  $C_2H_2:N_2$  в соотношении 1:10. Если поры подложки заполнены кластерами металла, совпадающими с размерами пор, тогда диаметр УНТ образующихся на поверхности катализатора становится близким к размеру кластера и соответственно диаметру пор.

Таким образом, например, получают ориентированные УНТ относительно поверхности пористого кремния как наиболее употребляемого материала в микроэлектронике, см. рис. 8.

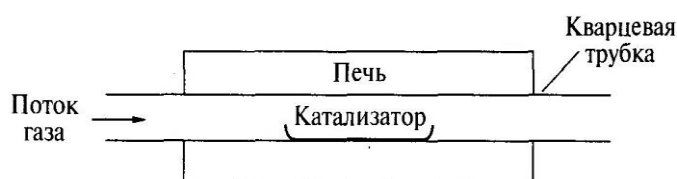


Рис. 1.8. Схема получения углеродных нанотрубок с помощью катализаторов.[2]

*Квантовые точки* - полупроводниковые флуоресцентные металлические нанокристаллы размером 5-10 нм, образованы из халькогенидов кадмия (например из селенида кадмия, покрыты оболочкой из сульфида цинка), обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, имеют высокие квантовый выход и коэффициент экстинкции. Для них характерна широкая полоса возбуждения флуоресценции (от ультрафиолета до видимого света и инфракрасного) с узкой симметричной полосой эмиссии, которая в зависимости от природы и размера нанокристалла может располагаться на заданном участке спектра. ZnS, CdS, ZnSe флуоресцируют в УФ-области, CdSe, CdTe в видимом свете, PbS, PbSe, PbTe в ближней ИК –области (700-3000 нм). Квантовые точки отличает уникальная фотостабильность.

Высокоэффективный *коллоидный синтез* получения наноточек реализован [8] в виде высокотемпературного синтеза, проводимого в инертной атмосфере путем нагревания неорганических *прекурсоров*, растворенных в высококипящих органических растворителях. Это позволяет получать однородные по размеру квантовые точки с высоким квантовым выходом флуоресценции. В результате коллоидного синтеза получают нанокристаллы, покрытые слоем адсорбированных поверхностно-активных молекул (ПАВ).

Второй метод получения наноточек - *эпитаксия* –формирование наноструктур на поверхности другого материала, которая используется как матрица. Квантовые точки InAs получали путем напыления островков InAs, образующих пунктирный слой, который располагался между слоями GaAs.

Применение квантовых точек в качестве оптических сенсоров, флуоресцирующих маркеров фотосенсибилизаторов в медицине, детекторов в ИК – области, солнечных батарей высокой эффективности, одноэлектронных транзисторов и нелинейно-оптических устройств.

### 1.1.3. Наноматериалы

Основными характеристиками наноматериалов являются *дисперсность* (размер наночастиц) и *морфология* (форма наночастиц), которые зависят от таких параметров как размерность, форма, степень анизотропии, общая удельная поверхность. Морфологию научились прецизионно контролировать только после открытия высокоразрешающей электронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, мягкой литографии.

Неорганические наноструктурированные материалы. Материалы, в основе которых лежат различные *наноразмерные структуры* обладают комплексом свойств отличающихся от объемных материалов того же химического состава. Основной причиной изменения свойств является возникновение многочисленных межфазных границ. Пример: если межфазные границы толщиной  $\approx 1$  нм занимают 50% объема материала, размер зерен составляет  $\approx 6$  нм. Для получения материала с новыми свойствами его необходимо наноструктурировать.

Впервые понятие «наноструктурированный материал» ввел в 1981 г. Герберт Гляйтер. Классификация нанокристаллических материалов по Гляйтеру приведена на рис.1.9.

Форма	Состав и распределение			
	Однофазный	Многофазный		
		Статическое		Матричное
Идентичные границы	Неидентичные границы			
Пластинчатая				
Столбчатая				
Равноосная				

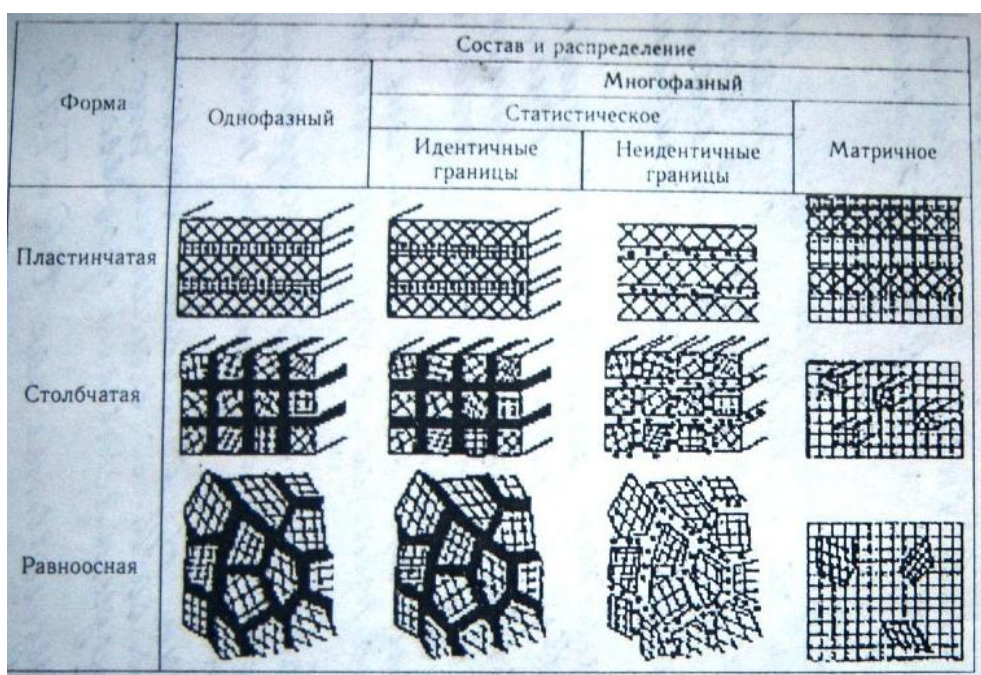


Рис.1.9. Классификация нанокристаллических материалов по Гляйтеру.

По составу наноматериалы делятся на неорганические (керамика, металлы и сплавы) и органические (полимерные и биологические наноструктуры) и органо-неорганические (металлорганические и металлополимерные).

Вещества, в которых кристаллические зерна разделены аморфными прослойками либо дефектами решетки (дислокациями), называют *нанокристаллическими* веществами.

По фазовому состоянию они делятся на:

-однофазные (нанокристаллиты, разделенные межкристалльными границами, кристаллы с наноразмерными дефектами (порами, островковые пленки);

-двухфазные однокомпонентные системы (аморфно-кристаллические, микродоменные сополимерные структуры).

Большинство наноструктурированных материалов включает два или более компонента, и называются *нанокомпозитами*.

Нанокомпозиты состоят из сплошной твердой матрицы (металлической, углеродной, полимерной, керамической), наполненной твердыми

наночастицами с различным составом, размерами и формой. Наноконпозиты классифицируются по фазовой структуре как

-двухфазные бикомпонентные системы (например, металл-окисел ( $Fe/Fe_2O_3$ ) и полупроводник-окисел ( $Si/SiO_2$ ));

-многофазные системы (многослойные нанотолщинные пленки; сплавы, полученные холодной сваркой).

Размерности наночастиц дисперсной фазы:

- 0D-мерные: нанокластеры  $r = 1-10$  нм

- 1D-мерные: наностержни, нанотрубки

- 2D-мерные: нанопленки, островковые наноструктуры.  $r = 10-1000$  нм

- 3D-мерные: объемные наноструктуры на поверхности или в объеме матрицы  $r = 10-1000$  нм.

Существуют наночастицы с фрактальной размерностью. Когда размер  $r$  - нецелое  $D$ .

Полимерные наноструктурированные материалы.

Классификация Третьякова наноматериалов, включая морфологию приведена в таблице 1.1.\*)

Табл.1.1

	Материал	Способ получения
3D	Объемные наноструктурированные наноматериалы 1.Металлы и сплавы с ультрамикроструктурой, спиноидальный распад в стеклообразных материалах или твердых растворах, 2. Нанокерамика	Формируемые 1.термическими и механическими воздействиями  2.Спекание компактируемых наночастиц
2D	Наноструктурированные планарные материалы Тонкие и толстые пленки	Нанопечатная литография Самособирающиеся слои
1D	Наноструктурированные материалы Нанотрубки, нановолокна. Наноагрегаты. нанопроволоки	1.Формируемые из пересыщенных пара, раствора, или 2.Электрохимических и плазмохимических процессов
0D	Нанодисперсные материалы Нанокристаллы .квантовые точки  Нанокластеры	1.Механическое измельчение объемных объектов кристаллизации пересыщенных систем (из пара жидких фаз - (не)водных растворов или расплавов. 2.самосборка или стабилизация разными темплатами
	Наноконпозиты состоящие из мезопористой матрицы с 1D-каналами или 2D-слоями заполненными нанофазой, или нановискеров, нанотрубок и наночастиц в полимерной, металлической или керамической матрице	
	1.Супрамолекулярные (комплексные) материалы для создания наноструктур и наномашин	Формируются из простых молекул имитацией биопроцессов в молекулярных машинах живых

	2. Нанопористые структуры	организмов. процессы самосборки и самоорганизации
--	---------------------------	---

\*) Вестник РАН, №7, т.80, 2010.

Предмет физикохимии нанокластеров включает способы получения нанокластеров и наноструктур, их свойства и применения в виде наноматериалов и технических устройств, и далее их использование в виде нанотехнологии.

При рассмотрении синтеза и свойств нанообъектов применяют два подхода микроскопический и термодинамический.

При микроскопическом подходе возможен переход от единичных атомов и молекул к массивным телам и обратный переход от макрообъектов к нанокластерам и наноструктурам путем дробления или наноструктурирования вещества.

*Микроскопический подход* позволяет изучить изменение активности атомов на поверхности кластера, рассмотреть элементарные акты химических реакций адсорбции и катализа разделить вклады поверхностных и внутренних атомов.

Использование атомно-молекулярных свойств состоит в применении квантовой химии для расчета атомных и молекулярных орбиталей и определении молекулярных уровней энергии в нанокластерах, и определить их тепловые, электронные, оптические и магнитные свойства. Нанокластеры отличаются от атомов и твердых тел наличием поверхности и квантовыми ограничениями коллективных процессов связанных с квазичастицами.

*Термодинамический подход* к синтезу и свойствам нанокластеров позволяет определить закономерности их образования, роста, свойств и их изменений при фазовых переходах. Удастся предсказать существование и оценить параметры наноразмерного состояния вещества: свободную энергию Гиббса и Гельмгольца, минимальный размер кластера при нуклеации, поверхностное натяжение поверхности нанокластера и перераспределение поверхностного натяжения для двухфазных наносистем.

Согласно базе данных SCI по наноматериалам общее число публикаций 1991-2001гг: наночастицы 21 тыс, квантовые точки 13 тыс, фуллерены 16,6 тыс, нанотрубки 17,7тыс., дендримеры 4,3 тыс (Терехов. Вестник РАН).

## **1.2. Углеродные нанокластеры, наноструктуры и наноматериалы**

### **1.2.1. Углеродные нанокластеры**

Кластеры углерода в лабораторных условиях получают лазерным или дуговым испарением и разделяются по массам с помощью масс-спектрометра. Получающийся спектр имеет две группы атомов:  $n < 24$  малые углеродные кластеры и  $n > 24$  фуллерены. См рис.1.10.

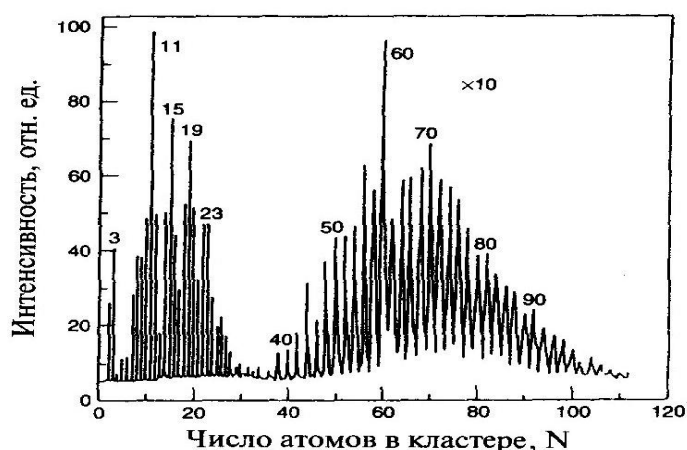


Рис. 1.10. Масс - спектр кластеров углерода. Выделяются пики кластеров  $C_{11}$ ,  $C_{15}$  и фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  [1].

Первые углеродные кластеры были получены в начале 40 гг. прошлого столетия с помощью разряда в между угольными электродами. Спектры ионов дают периодичность в 4 атома углерода. Лазерное испарение с охлаждением инертным газом дает магические числа малых кластеров углерода  $C_n$ :  $n = 3, 7, 11, 15, 19, 23$  атомов углерода. Основным фрагментом нейтральный линейный кластер  $C_3$ . После 9 атомов цепочка превращается в кольцевую форму. Кластеры  $C_3$ , находят в спектрах комет и  $C_3$  и  $C_5$  в околозвездном пространстве углеродных звезд.

### 1.2.2. Фуллерены

Первые большие углеродные кластеры-фуллерены были обнаружены в 1985 г Крото, Смоли и Керлом. На рис.1.10 вторая группа кластеров фуллеренов имеет магические числа  $C_n = 60, 70, 76, 80, 84$ . Главный пик на спектре масс соответствует молекуле  $C_{60}$  состоящей из 60 атомов углерода. Молекула  $C_{60}$  названа фуллереном по имени архитектора и изобретателя Р.Б. Фуллера, сконструировавшего геодезический свод напоминающий структуру  $C_{60}$ . Схема молекулы показана на рис. 1.11. Она имеет 12 пентагональных (пятиугольных) и 20 гексагональных (шестиугольных) симметрично расположенных граней образующих форму близкую к шару. Эти шарообразные молекулы могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной кристаллической решетки (ГКЦ). Образуется молекулярный кристалл с ван дер Ваальсовыми силами. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке составляет 1 нм. Монокристалл фуллерена  $C_{60}$  выращивают медленным выпариванием раствора  $C_{60}$  в бензоле.

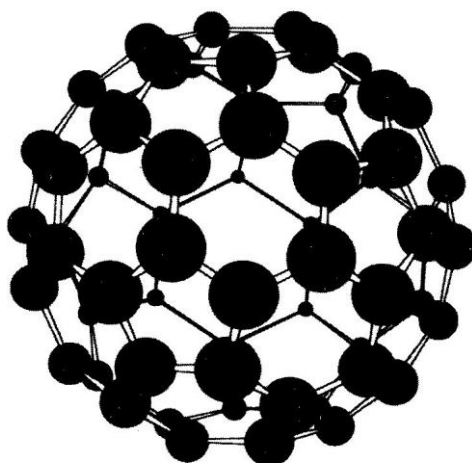


Рис. 1.11. Структура молекулы фуллерена  $C_{60}$ . [1]

Фуллерены вступают в реакции с металлами, фтором и образуют множество соединений. *Эндоэдральные* фуллерены содержат атом металла внутри фуллерена. *Экзоэдральные* фуллерены имеют функциональные группы, присоединенные к внешней поверхности каркаса молекулы. Фуллерены замещения содержат один или несколько атомов металла вместо атомов углерода каркаса молекулы фуллерена.

Первый эндоэдральный фуллерен –  $La@C_{60}$  получен в 1985г. путем лазерного испарения графита пропитанного  $LaCl_3$ . Атом лантана смещен относительно центра внутренней полости фуллерена. происходит перенос электрона с атома металла на углеродный каркас. Атом металла становится 2-х или 3-х зарядным.

Если кристаллы  $C_{60}$  и металлический калий поместить в откаченную от воздуха трубку и нагреть до  $400^{\circ}C$ , то пары калия диффундируют в пустоты ГКЦ решетки с образованием соединения  $K_3 C_{60}$ . при легировании  $C_{60}$  калием, атомы калия ионизируются до положительного иона  $K^+$ , а их электроны связываются с  $C_{60}$ , который становится отрицательным ионом  $C_{60}^{3-}$ .

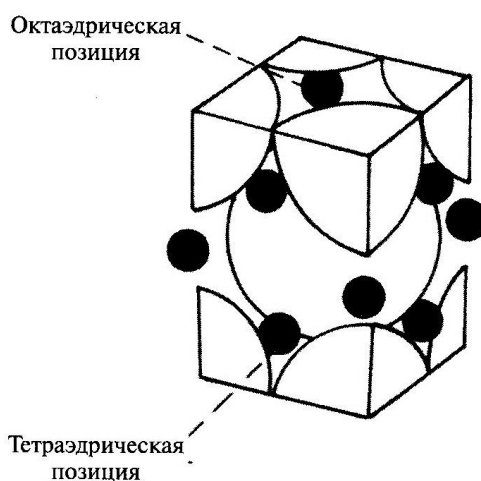


Рис. 1.12. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена  $C_{60}$  легированного щелочными атомами [1].

Таким образом, каждая молекула  $C_{60}$  получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу. Кристалл  $C_{60}$  является диэлектриком, а при легировании щелочными металлами становится проводником. См. рис.1.12. Говорят, что фуллерен  $C_{60}$  *допирован* электронами.

### 1.2.3. Фуллериты

Фуллерены как коллоидные кластеры, проявляют ярко выраженные свойства организации и самоорганизации, которая возможна в жидкой и твердой фазах. При этом возникают структуры с трехмерной организацией. Двумерные структуры менее подвержены организации. Одномерные организованные структуры на основе углерода – углеродные нанотрубки хорошо известны и активно исследуются.

*Фуллериты* – полимерные твердотельные структуры образованные на основе фуллеренов. В водном растворе образуются фуллереноподобные мицеллы, сферические агрегаты из звездоподобных иономеров.

При формировании твердотельных кристаллических структур фуллеритов из фуллеренов, определяющими параметрами выступают давление и температура. При давлении 1,5 ГПа при комнатной температуре образуются димеры  $C_{60} = C_{60}$ . См. рис.1.13. Затем при возрастании температуры формируется кристаллическая решетка из димеров. Дальнейший рост температуры приводит к распаду димеров и формированию орторомбической полимерной структуры  $C_{60}(O)$ , которая при температуре 723 К превращается в полимерную тетрагональную структуру (Т). С увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа плотность растет до  $3.5 \text{ г/см}^3$ , что сопровождается ростом твердости до 300 ГПа  $= 30 \cdot 10^3 \text{ кг/мм}^3$ , что в два раза превосходит твердость алмаза.



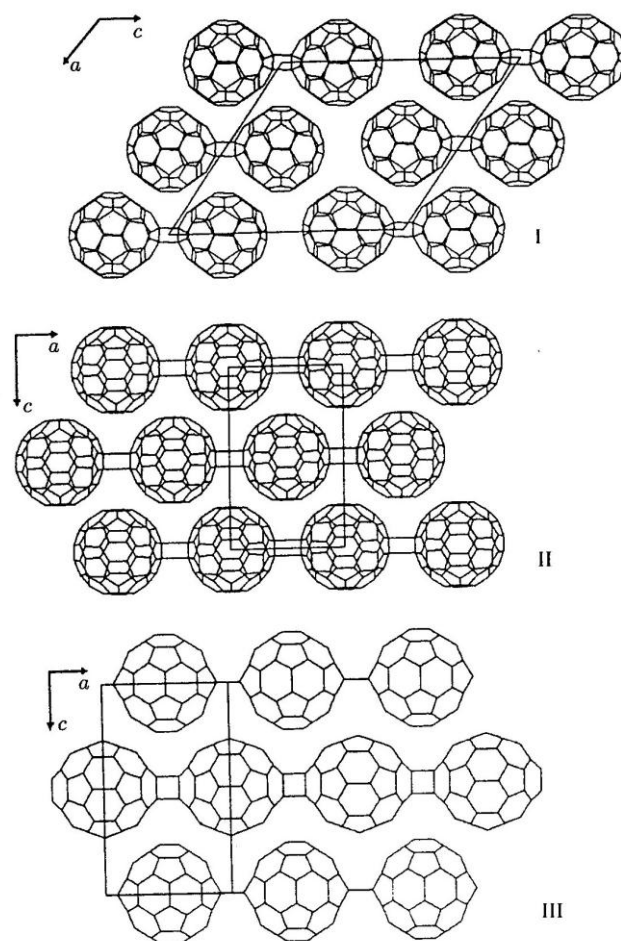


Рис. 1.13. Структурные упаковки фуллеренов и фуллеритов для моноклинного димера (1), Фазы О (II), фазы Т (III). [2].

#### 1.2.4. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) обнаружены в 1991 г. Иджимой и представляют собой цилиндрические организованные структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон. Они состоят из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. Трубки заканчиваются полусферической головкой, образованной из половинки фуллерена. УНТ сочетают в себе свойства нанокластеров и массивного твердого тела и позволяют изменить свойства фуллеренов. Нанотрубки встречаются в *шунгите* - природном минерале.

Свойства УНТ: возможность регулирования электропроводимости путем изменения её структуры; высокая напряженность электронного поля, порождаемая малым нанометровым диаметром нанотрубки по отношению к среднему приложенному напряжению. Полость нанотрубки может использоваться для адсорбции и как хранилище газообразных или жидких веществ.

Существует три основных способа получения УНТ: Электродуговое распыление графита, абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения и каталитическое разложение углерода.

1. Получение нанотрубок методом синтеза, основанный на *использовании дугового разряда* с графитовыми электродами, разработанный Кретчмером для получения фуллеренов из сажи. Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми стенками при давлении буферного газа (He или Ar) около 500 Торр. Межэлектродное пространство поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм) за счет подвижного расходуемого анода. При токе 100 А и напряжении на электродах 25-35 В температура плазмы в межэлектродном пространстве достигает значений 4000 К. За счет конвекции атомы углерода уносятся в более холодную область плазмы, где часть из них образует нанотрубки. Отсутствие катализатора приводит к получению многослойных трубок с внутренним диаметром от 1 нм до 3 нм и внешним диаметром от 2 до 25 нм. Применение катализатора, например *Fe, Co, Ni, Cr, Pd* приводит к образованию однослойных УНТ с диаметром от 0,79 нм.

2. *Абляция графита лазерным облучением* в атмосфере буферных газа.

Применяется неодимовый лазер с длительностью импульса 8 нс и активным пятном на графитовом стержне -1,6 мм. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области вместе с буферным газом и осаждаются на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты включают фуллерены, наночастицы графита и углеродные нанотрубки однослойные и многослойные. Характеристики УНТ чувствительны к параметрам лазерного облучения, что позволяет синтезировать нанотрубки с заданными структурными свойствами. Лазер может быть заменен сфокусированным солнечным светом на нагретую до 1200 °С графитовую мишень.

3. *Каталитическое разложение углеводородов*

Каталитическое разложение углеводородов на поверхности металлического катализатора приводит к эффективному выходу УНТ. Схема синтеза следующая: катализатор состоящий из высокодисперсного металла, заполняет керамический тигель, заключены в трубчатую печь при температуре 700-1000 °С и продувается смесью газообразного углерода и буферного газа, например смесью  $C_2H_2:N_2$  в соотношении 1:10. Если поры подложки заполнены кластерами металла, совпадающими с размерами пор, тогда диаметр УНТ образующихся на поверхности катализатора становится близким к размеру кластера и соответственно диаметру пор. Таким образом, например, получают ориентированные УНТ относительно поверхности пористого кремния как наиболее употребляемого материала в микроэлектронике.

*Структура нанотрубок*

Нанотрубки могут быть однослойными или многослойными. Идеальная однослойная трубка образуется путем сворачивания плоскости графита (графена) состоящую из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность без шва, и заканчивается, с двух сторон, полусферами фуллерена, которые кроме шестиугольников включают 5 пятиугольников. Имеются трубки кресельной, зигзаговой и киральной структуры см. рис. 1.14.

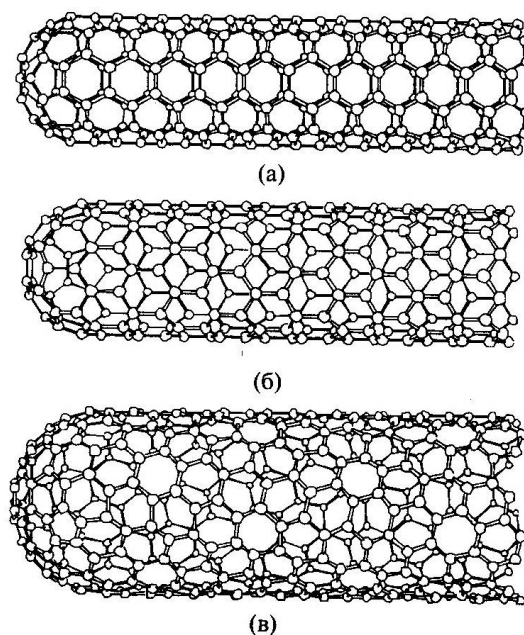


Рис. 1.14. (а) - Кресельная структура углеродной нанотрубки, (б) - зигзагообразная структура, (в) - киральная структура.[1]

Кресельная нанотрубку можно сворачивать вокруг вектора  $T$  перпендикулярно связям С-С в углеродных шестиугольниках по направлению  $C_n$  тогда образуется кресельная структура, показанная на рис. 1.15. Сворачивание вокруг других ориентаций вектора  $T$  относительно графитового листа дает, например, киральную структуру УНТ, тогда возникает спиральный ряд атомов углерода.

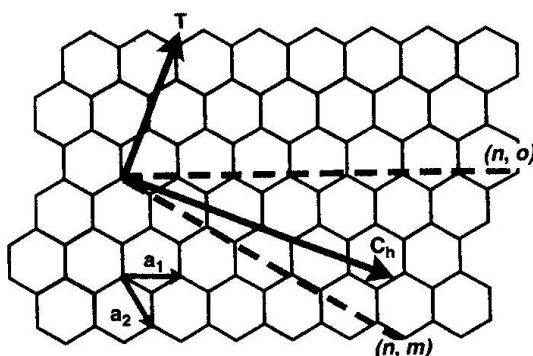


Рис. 1.15. На графитовом листе показаны базисные вектора  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  двумерной элементарной ячейки и направление оси, вокруг которой сворачивается лист при образовании кресельной структуры.[1]

Наиболее распространена стабильная нанотрубка с диаметром 1.36 нм заканчивающаяся полусферой  $C_{240}$  также обладающая стабильностью.

Многослойные нанотрубки имеют структуру типа *русской матрешки*, которая представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в

друга однослойных цилиндрических нанотрубок, которые можно вытянуть как телескопическую антенну специальным манипулятором, или совокупность вложенных цилиндрических шестигранных призм в сечении, или *свиток*. См.рис.1.16.

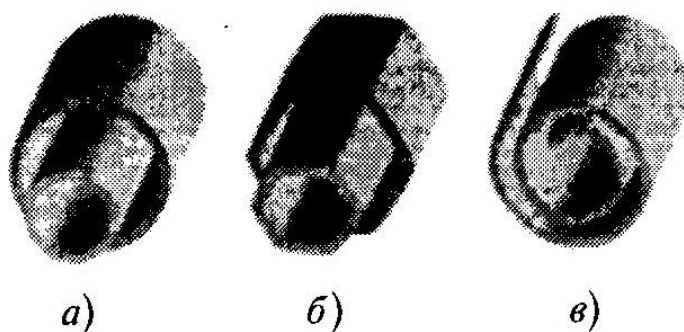


Рис. 1.16. Модели поперечных структур многослойных нанотрубок. а) русская матрешка, б) шестигранная призма, в) свиток [2]

### Электронные свойства нанотрубок

Для УНТ установлена однозначная связь между структурой и проводящими свойствами. Они могут быть металлическими или полупроводниковыми в зависимости от диаметра и киральности. Изменение киральности и радиуса УНТ приводит к изменению ширины запрещенной зоны, которая представляет собой монотонно спадающую функцию радиуса. На рис. 1.17. показана зависимость ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  однослойной нанотрубки от радиуса  $R_d = R/d_0$ . Она выражена в единицах энергии взаимодействия двух  $\pi$  – электронов, принадлежащих соседним атомам углерода в графитовой решетке. Сплошной линией показана зависимость  $\varepsilon_g = 1/R, d_0 = 0,143 \text{ нм}$ .

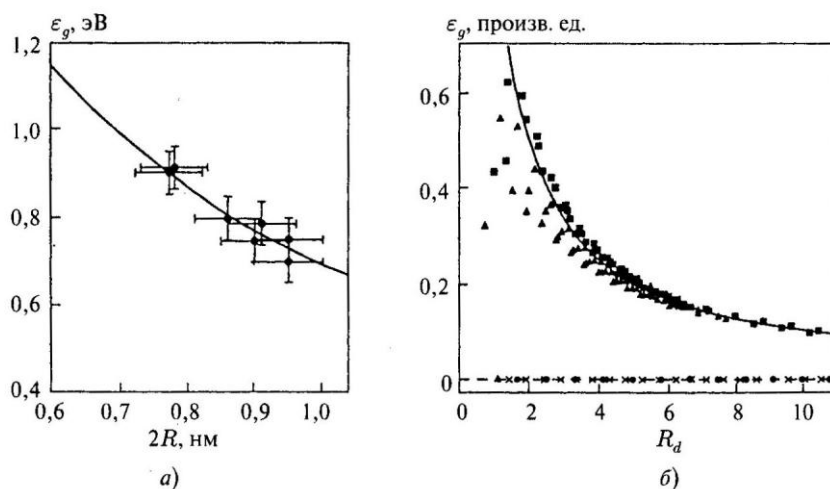


Рис.1.17. Зависимость ширины запрещенной зоны от радиуса нанотрубки [2].

Сопротивление прямолинейного участка однослойной нанотрубки без нагрузки составляет 10 Ком. Изгиб нанотрубки на угол  $105^\circ$  приводит к увеличению её сопротивления в 100 раз. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок оценочно составляет  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, что превышает плотность тока через медный провод в тысячу раз.

Температурная зависимость изогнутого участка нанотрубки проявляет полупроводниковые свойства. Электронная проводимость  $\sigma(\text{нСм}) \propto T^\alpha$ , где  $\alpha = 1,4$ . Значения  $\alpha$  свидетельствуют о туннельном механизме переноса электронов через изогнутый участок нанотрубки.

Сопротивление однослойных нанотрубок с металлической проводимостью составляет 3 кОм и значительно меньше сопротивления контактов. Это означает, что электроны, даже при комнатной температуре, проходят без рассеяния всю длину нанотрубки 1мкм, баллистически, без рассеяния. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок оценочно составляет  $10^9$  А/см<sup>2</sup>, что превышает предельную плотность тока через медный провод, при которой он плавится, в тысячу раз. Сопротивление однослойной нанотрубки с полупроводниковой проводимостью составляет около 60 Мом.

Проводимость многослойных нанотрубок носит сложный характер. Проводимость внешней оболочки можно описать за счет квантового баллистического механизма. Проводимость внутренних слоев нанотрубки носит диффузионный характер. Согласно измерениям для многослойных нанотрубок с диаметром  $D$  от 3 до 40 нм сопротивление  $R = \rho L / \pi D$ , где  $\rho \approx 700$  Ом·м удельное сопротивление,  $L$  - расстояние между электродами. Многослойная нанотрубка представляет собой классический двумерный проводник.

Теплопроводность нанотрубок вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает, что нанотрубки являются очень хорошими проводниками тепла.

#### *Колебательные свойства нанотрубок*

Углеродные нанотрубки имеют свои нормальные моды колебаний. Одна мода состоит в осцилляции диаметра трубки. Другая мода состоит в сплющивании трубки, когда она сжимается в одном направлении и одновременно расширяется в перпендикулярном ему направлении. Это осцилляции между окружностью и эллипсом.

Частоты этих двух рамановских колебательных мод зависят от радиуса  $\nu(\text{см}^{-1}) \propto 1/R$ .

#### *Механические свойства нанотрубок*

Углеродные нанотрубки очень прочные. Закон Гука: механическое напряжение  $\sigma$  пропорционально относительной деформации  $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ .

$\sigma = E\varepsilon$  где  $E$  – модуль Юнга характеризует жесткость или упругость материала. Модуль Юнга углеродных нанотрубок равен 1280 до 1800 ГПа, для стали  $E = 210$  ГПа. Углеродная трубка почти в 10 раз более жесткая, чем сталь. Углеродная нано трубка очень упруга на изгибе и не ломается из-за отсутствия дефектов (дислокаций и границы зерен). Углеродные стенки трубки состоят из правильных шестиугольников, которые при и изгибе деформируются, но не рвутся.

Предел прочности на разрыв однослойной углеродной нанотрубки составляет 45 ГПа, стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 7 ГПа и модуль Юнга 600 ГПа. (1 ГПа =  $10^4$  атм).

#### *Применение углеродных нанотрубок*

*Полевая электронная эмиссия УНТ* возникает при приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки. Эффект наблюдается при подаче напряжения между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок.

Высокая электрическая проводимость углеродных трубок означает, что они отражают электромагнитные волны как металлы, и могут применяться для экранирования электромагнитного излучения.

#### *Наноустройства на основе УНТ*

##### *Диоды*

Если углеродный шестиугольник заменить на пятиугольник или семиугольник, то нанотрубка изогнется. При этом изменяется ориентация шестичленных колец по отношению к оси нанотрубки, меняется положение уровня Ферми, ширина запрещенной зоны и проводящие свойства. на рис приведены схемы искривления нанотрубки на при замене и изменения потенциального барьера для электронов проводимости. Слева от изгиба нанотрубка будет металлической справа - полупроводниковой. Возникает гетеропереход металл-полупроводник. Электроны на уровне Ферми обладают разной энергией относительно изгиба. Электроны будут переходить из области нанотрубки с большей энергией Ферми в область с меньшей энергией Ферми. Электрический ток потечет в одном направлении. Односторонняя проводимость используется для создания выпрямляющего диода. См. рис.1.18.

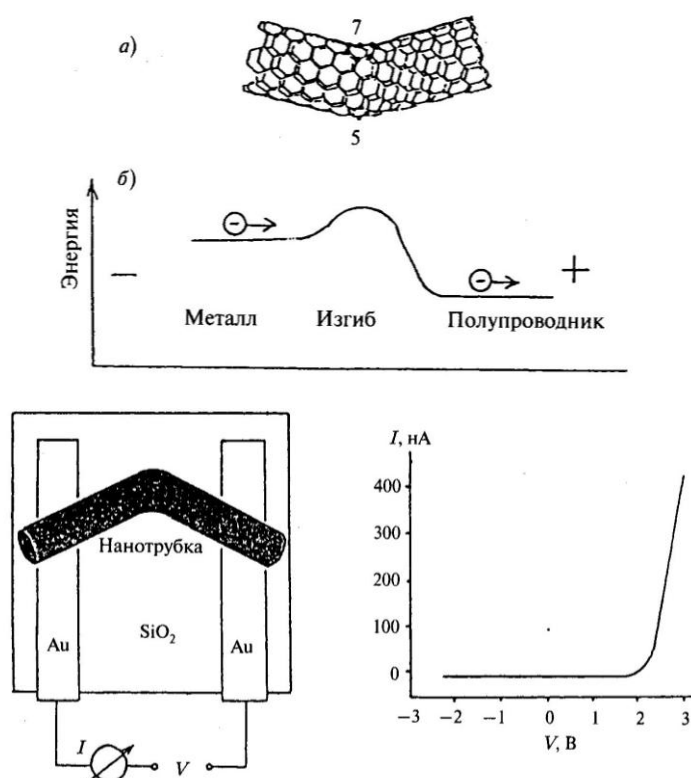


Рис. 1.18. Вверху: Изменение потенциального барьера для электронной проводимости при искривлении УНТ. Внизу: Выпрямляющий диод на основе изогнутой нанотрубки.[2].

Нанотрубка находится в контакте с двумя проводниками из золота, нанесенными на квантовую подложку. В зависимости от полярности напряжения электрический ток или отсутствует или линейно нарастает при увеличении напряжения выше запорного.

#### *Полевой транзистор*

В транзисторе на полупроводниковой УНТ нанотрубка помещается на два тонких платиновых электрода (левый - исток, правый - сток), на которые подается основное напряжение для прохождения тока. В качестве третьего управляющего электрода (затвора) используется слой кремния. Электроды и затвор разделяет изолирующий слой оксида кремния. В полупроводниковой нанотрубке состояния валентной зоны отделены от зоны проводимости энергетической щелью, поэтому в отсутствие внешнего поля концентрация носителей в зоне проводимости мала и нанотрубка обладает высоким сопротивлением. При подаче на третий электрод электрического поля  $U$  в области нанотрубки возникает электрическое поле, что изменяет энергетическое распределение в зонах. И края зон смещаются относительно поверхности ферми. При этом концентрация дырок в валентной зоне и электропроводность возрастают. Для потенциала затвора около  $-6$  В концентрация дырок достигает максимума, сопротивление минимума и нанотрубка становится металлической. См. рис. 1.19.

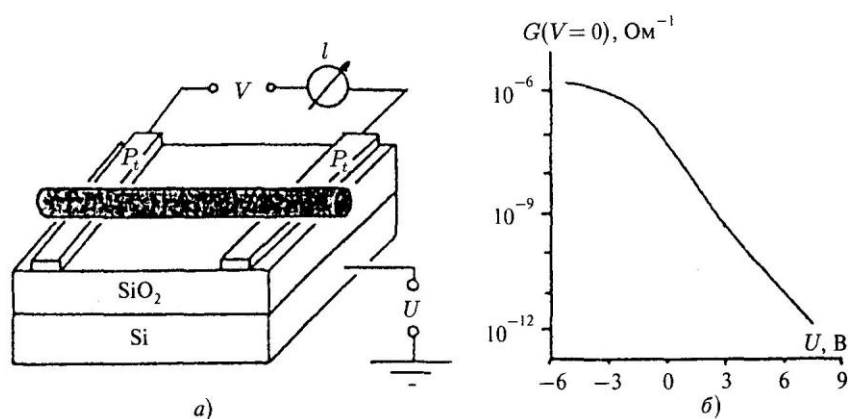


Рис. 1.19. а) Схема полевого транзистора на полупроводниковой нанотрубке.[2]  
 б) Зависимость тока цепи от потенциала затвора.

При создании полевого транзистора на металлической нанотрубке используют эффекты туннельного переноса электронов через нанотрубку по отдельным молекулярным орбиталям.

#### *Холодные катоды на основе УНТ*

Полевая эмиссия служит основой для создания электронного цветного нанодисплея. Однослойные УНТ диаметром 1,4 нм и длиной от 0,5 нм до 2 нм смешивались с ультрадисперсным металлическим порошком и связующим материалом. Полученная смесь наносилась на подложку катода, и после термообработки связующий материал удалялся. Затем поверхность катода обрабатывалась абразивным материалом для удаления металлических частиц, так, что вершины нанотрубок оказывались над поверхностью катода. Поверхность анода включала частицы люминофора  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZnS:Cu$ ,  $ZnS:Ag,Cl$  толщиной 6-10 мкм, для воспроизведения красного, зеленого и голубого цвета соответственно. Панель монитора откачивалась до вакуума  $10^{-7}$  Торр и запаивалась. При подаче небольшого электрического на катод из концов нанотрубок катода происходила интенсивная эмиссия электронов, которые летели сквозь алюминиевую фольгу в виде плоского анода на слой люминофора, и возбуждали атомы люминофора, вызывая свечение. При перемене знака напряжения эмиссия не происходит, дисплей имеет диодную структуру. См. рис. 1.20.



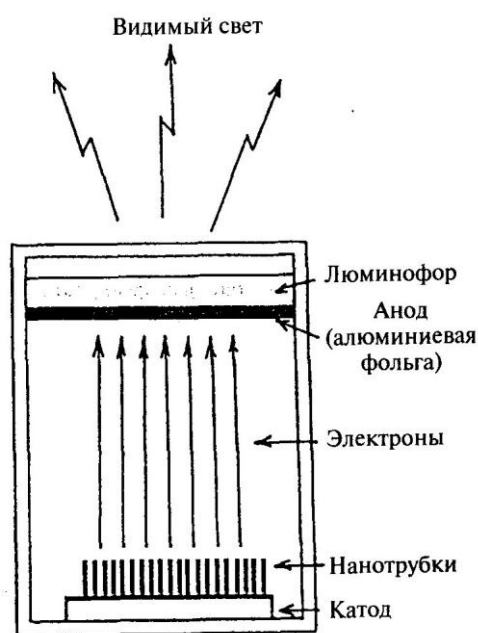


Рис. 1.20. Схема дисплея с использованием нанотрубок и люминофора.[2].

Углеродные нанотрубки также используются для производства катодолуминесцентных ламп с холодным катодом, (см. рис. 1.21.) топливных элементов, химических газовых сенсоров и др.

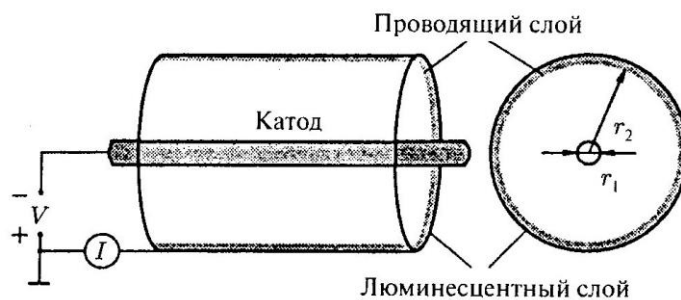


Рис.1.21. Схема цилиндрической катодолуминесцентной лампы с катодом на УНТ[2].

### 1.2.5. Графен [15]

*Графен* - двумерный атомный кристалл, состоящий из атомов углерода выстроенных в гексагональную решетку. Модель решетки графена получается, если аккуратно срезать тонкий слой с пустых пчелиных сот параллельно их плоскому основанию. Возникает плоская сетка с правильными одинаковыми шестиугольными ячейками. см. рис. 1.22.

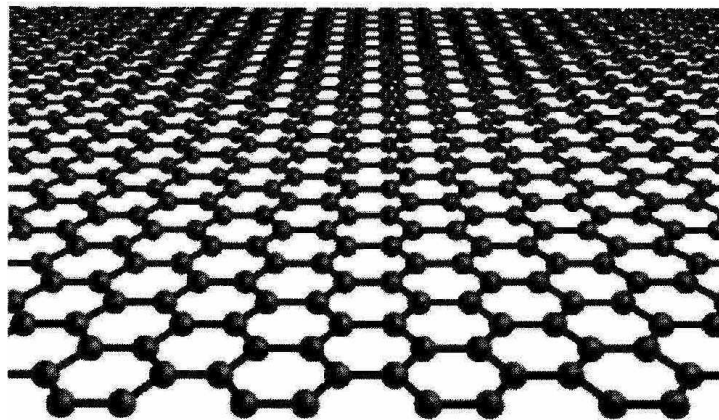


Рис. 1.22. Однослойная кристаллическая структура графена. [15]

Графен обладает новой электронной системой с уникальными характеристиками, благодаря носителям заряда, ведущими себя как безмассовые релятивистские квазичастицы (безмассовые дираковские фермионы). Графен – гигантская молекула, пригодная для химических модификаций. Его приложения простираются от электроники до композитных материалов.

#### *Устойчивость двумерных кристаллов*

В двумерном пространстве не существует узлов. Вероятность достигнуть любой точки в двумерном пространстве в процессе случайного блуждания в точности равна единице. Ранее в работах Пайерлса, Ландау и Мермина и Вагнера была показана невозможность кристаллографического или магнитного упорядочения на большие расстояния в двумерной системе при любой конечной температуре. Неустойчивость двумерных кристаллов обусловлена тепловыми флуктуациями. Эти флуктуации накладывают фундаментальные ограничения на изготовление и саму возможность существования кристаллов пониженных размерностей (двух и одномерных).

Поэтому двумерные кристаллы синтезируют как части трехмерной структуры при высокой температуре и извлекают двумерные части при низкой температуре. Флуктуации расходящиеся при высокой температуре подавляются во время синтеза за счет взаимодействия с трехмерной матрицей (подложкой). При низкой температуре флуктуации малы.

#### *Создание графена*

Графит - слоистый материал (стопка отдельных слоев графена). Технология получения графена называется - *Микромеханическое расслоение* или «метод липкой ленты». Верхние слои высококачественного графита снимается фрагментом липкой ленты (скотч), которая с плоскими тонкими кристалликами графита переносится на поверхность подложки. Если сцепление нижнего слоя графена с подложкой превышает сцепление слоев графена между

собой, то на поверхности подложки могут остаться кристаллики графена. Монослои графита на подложке кремния/ окись кремния ( $Si/SiO_2$ ) со слоем оксида толщиной 100 либо 300 нанометров обеспечивают оптический контраст до 15% до некоторых длин волн падающего света. См. рис. 1.23.

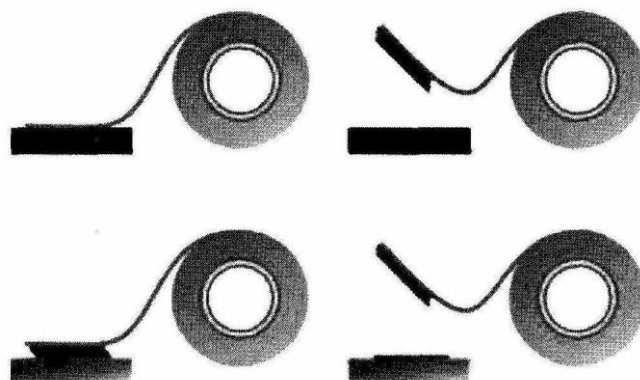


Рис. 1.23. Метод микромеханического расслоения для изготовления графена [15]

Метод химического расслоения состоит в обработке графита кислотами с получением оксидов графена называемых (*графон*). Это графит интеркалированный кислородными группами, которые превращают его в гидрофильный материал, легко рассыпающийся в воде. Эти чешуйки оксида графита, иногда однослойные, восстанавливают до низкокачественного графена.

Микромеханическое или химическое расслоение используется для получения других слоистых материалов.  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ,  $NbSe_2$ ,  $BN$ ,  $MoS_2$ ,  $Bi_2Te_3$  и других дихалькогенидов.

Другой подход состоит в химической модификации двумерного материала. Графен рассматривается как гигантская молекула. В графене атомы углерода  $sp^2$ -гибритизированы, только три электрона образуют сильные  $\sigma$ -связи, а оставшийся электрон коллективизируется, образуя слабые  $\pi$ -связи. Графен – полуметалл с нулевым перекрытием валентной зоны и зоны проводимости, и хорошо проводит электрический ток. Алмаз, где каждый атом углерода находится в  $sp^3$  гибритизированном состоянии, имеет четырех соседей, является изолятором с огромной запрещенной зоной, т.к. все четыре электрона из внешней оболочки включены в  $\sigma$ -связи.

К настоящему времени получены две кристаллически упорядоченные химические модификации графена:

**графан** – к каждому атому углерода присоединен один атом водорода ( $CH$ );

**фторграфен** - к каждому атому углерода присоединен один атом фтора ( $CF$ ).

Оба кристаллических материала являются изоляторами с широкой запрещенной

зоной, устойчивы к при комнатной температуре. Они открывают новый класс материалов – двумерных атомных кристаллов. см рис.1.24.

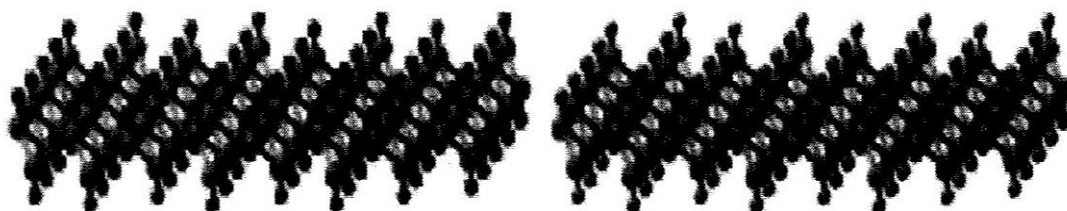


Рис. 1.24. Химически модифицированный графен. К углеродной основе добавлены атомы водорода или фтора (светлые шарики) [15]

### *Гетероструктуры на основе двумерных материалов*

Двухслойный графен является полуметаллом с параболическими зонами. При нарушении симметрии между слоями (например, приложением между слоями внешнего электрического поля) в энергетическом спектре открывается щель. Малый поворот между отдельными слоями приводит к появлению сингулярностей Ван Хова при низких энергиях.

Складывая поочередно моно слои изолирующего нитрида бора и проводящего графена можно получить слабо связанные слои графена. Взаимодействие между ними будет зависеть от количества слоев нитрида бора между плоскостями графена. Взаимодействие будет варьироваться от туннелирования (один–два слоя нитрида бора), до чисто кулоновского при большем числе слоев). см. рис.1.25.

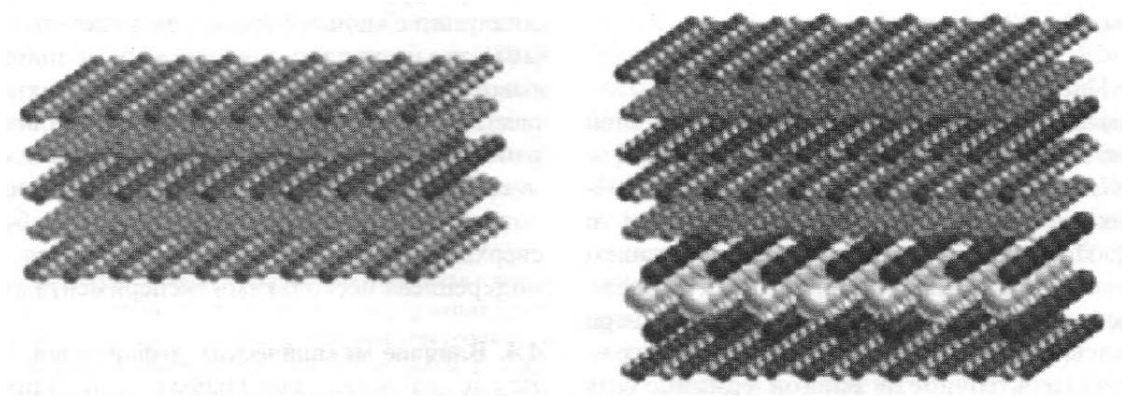


Рис. 1.25. Гетероструктуры на основе двумерных материалов. Содержат углерод, бор, азот, ниобий, селен.[15]

### *Электронные свойства графена*

Графен - полуметалл с нулевым перекрытием зон, валентная зона и зона проводимости касаются в двух точках ( $K$  и  $K'$ ) зоны Брюллиэна см. рис. 1.26.

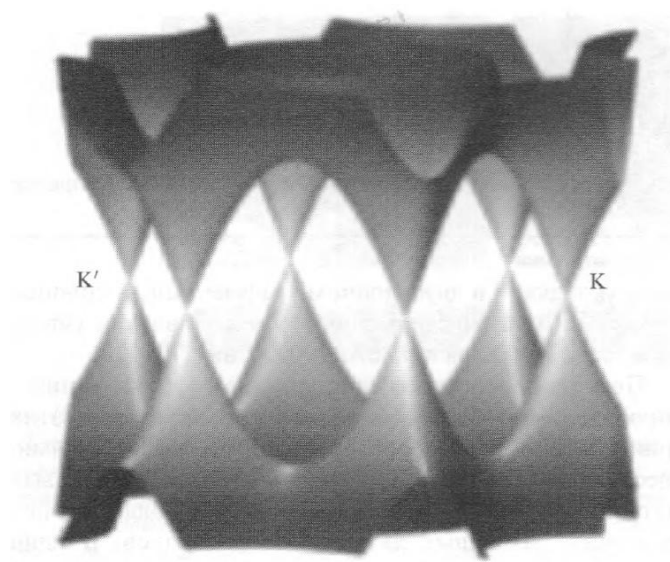


Рис. 1.26. Низкоэнергетическая зонная структура графена.[15]

Подобная электронная структура является следствием гексагональной симметрии решетки графена (не относящейся к решеткам Браве). Она содержит два атома в каждой элементарной ячейке и рассматривается как взаимопроникающие треугольные решетки. Орбитали  $p_z$  атомов углерода гибридизируются, формируя зоны  $\pi$  и  $\pi^*$ . Пересечение этих зон в точках  $K$  и  $K'$  формирует бесщелевой энергетический спектр с линейной дисперсией.

Состояния в валентной зоне и зоне проводимости графена описываются единой спинорной волновой функцией, поэтому электроны и дырки связаны зарядовым сопряжением и обладают, как квазичастицы, **киральной симметрией**.

#### *Парадокс Клейна*

Парадокс Клейна связан с увеличением вероятности  $w$  туннелирования релятивистской частицы приближающейся к единице, при условии, когда высота барьера  $B$  превышает  $2m_0c^2$ , где  $m_0$  - масса покоя частицы.  $c$  - скорость света.

$$w \rightarrow 1 \text{ при } B > 2m_0c^2$$

$$w = 1 \text{ при } m_0 = 0$$

Это можно рассматривать как подавление рассеяния назад безмассовых релятивистских частиц, движущихся со скоростью света, как и фотоны.

Парадокс Клейна для киральных частиц в графене приводит к превращению электрона внутри потенциального барьера в дырку и к равной единице вероятности туннелирования через такой барьер при нормальном падении. Это приводит к отсутствию локализации и конечной минимальной удельной проводимости, даже в графене с умеренным беспорядком, который в пределе

формально нулевой концентрации носителей заряда разбивается на электронно-дырочные лужи.

### *Полуцелый квантовый эффект Холла*

Симметрия по отношению к зарядовому сопряжению между электронами и дырками гарантирует, что при электрическом поле с напряженностью  $E=0$  всегда будет существовать энергетический уровень. В магнитном поле эта симметрия приводит к последовательности уровней Ландау для электрона в магнитном поле

$$E_n = \pm \left[ 2e\hbar v_F^2 B (n + 1/2 \pm 1/2) \right]^{1/2}$$

Где  $e$ -заряд электрона,  $\hbar$ -постоянная Планка,  $B$ -магнитное поле,  $v_F$ -скорость Ферми,  $n=0,1,2...$  Последнее слагаемое в формуле связано с киральностью квазичастиц и обеспечивает существование двух энергетических уровней (электронного и дырочного) при нулевой энергии. Каждый из этих уровней имеет вдвое меньшее вырождение, чем остальные уровни Ландау.

В экспериментах такая цепочка уровней Ландау обнаруживается в наблюдении «полуцелого квантового эффекта Холла. см. рис. 1.27. Вдвое меньшая степень вырождения нулевого уровня Ландау проявляется в виде плато в холловской удельной проводимости на значениях  $\pm \frac{1}{2} \left( \frac{4e^2}{h} \right)$  при факторах заполнения  $\pm 2$ .

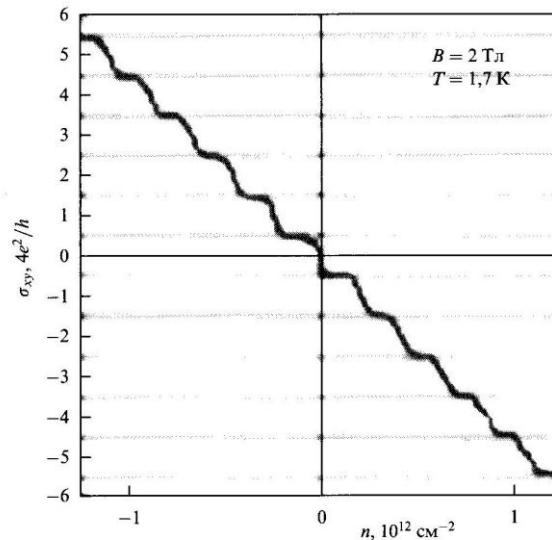


Рис. 1.27. Холловская удельная проводимость как функция концентрации носителей [15]

Из-за линейной дисперсионной зависимости и большой величины скорости Ферми  $v_F \approx 10^6 \text{ м/с}$  расстояние между нулевым и первым уровнями Ландау необычно велико в умеренных магнитных полях  $B = 1 \text{ Тл}$  и превышает тепловую энергию комнатной температуры  $k_B T$ . Это приводит к возможности наблюдения квантового эффекта Холла при комнатных температурах, (что

позволяет реализовать квантовый стандарт сопротивления 1 Ом при комнатных температурах)!

#### *Механические свойства графена*

Графен – настоящий двумерный атомный материал может с легкостью механически растягиваться и деформироваться, сжиматься сворачиваться, покрываться рябью, и разрываться на куски. Любое такое механическое воздействие приводит к сильному изменению электронной структуры графена.

Натяжение эквивалентно появлению локального магнитного поля (направленного в противоположные стороны для квазичастиц из долин  $K$  и  $K'$ ). Графен механически прочен, и очень эластичен, прикладываемые натяжения и соответствующие псевдомагнитные поля могут быть очень сильными и приводить к открытию заметных щелей в энергетическом спектре. Возникает новое неисследованное направление в электронике: деформационная инженерия электронной структуры и валлейтроника.

*Валлейтроника* – перспектива альтернативы электроники, в которой перенос «поляризации» электронного газа по долинам  $K$  и  $K'$  будет осуществлять движение информации. Для сравнения:

В *спинтронике* информация переносится спиновыми токами, представляющими движение спиновой плотности электронного газа.

В *электронике* информация переносится электрическим током (направленным движением зарядов).

#### *Оптические свойства графена*

В инфракрасном пределе коэффициент поглощения равен  $\pi\alpha \approx 2,3\%$ , где постоянная тонкой структуры  $\alpha = \frac{e^2}{hc}$  в видимом диапазоне  $\pi\alpha \approx 5\%$ . Такой заметный коэффициент поглощения позволяет видеть графен без микроскопа. При высоких частотах поглощение усиливается, достигая 10% из-за *сингулярностей Ван Хова* на краях зоны.

Регулируя концентрацию носителей заряда можно сдвигать положение уровня Ферми и менять оптическое поглощение графена за счет действия принципа Паули. Так как плотность состояний в графене относительно невелика, то даже электростатическое *допирование* может сдвинуть уровень Ферми на несколько сотен мэВ. Сильное допирование в последовательности из нескольких десятков слоев графена может существенно регулировать прохождение света через такие структуры. Это перспективно для создания новых устройств фотоники.

#### *Двухслойный графен*

Два слоя графена укладываются в *берналовскую* укладку, когда только половина атомов углерода имеет соседей в соседнем слое, а вторая половина

соседей не имеет и проецируется прямо в центры шестиугольников соседнего слоя. см. Рис. 1.28.

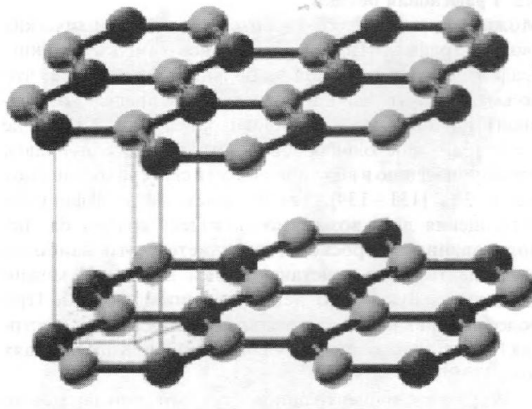


Рис. 1.28. Кристаллическая структура двухслойного графена [15]

Квантовые перескоки электронов между взаимодействующими атомами разных слоев формируют пару высокоэнергетических электронных подзон. Эти подзоны не дают вклада в электронный транспорт до тех пор, пока не достигаются очень высокие уровни допирования. В оптических экспериментах эти подзоны легко наблюдаются.

Невзаимодействующие атомы углерода разных слоев дают начало низкоэнергетическим зонам. Эти зоны пересекаются при нулевой энергии как в однослойном графене, но имеют параболическую форму. см. рис.1.29. Симметрия между слоями является здесь аналогом симметрии подрешеток в однослойном графене и обеспечивает киральную симметрию между электронами и дырками.

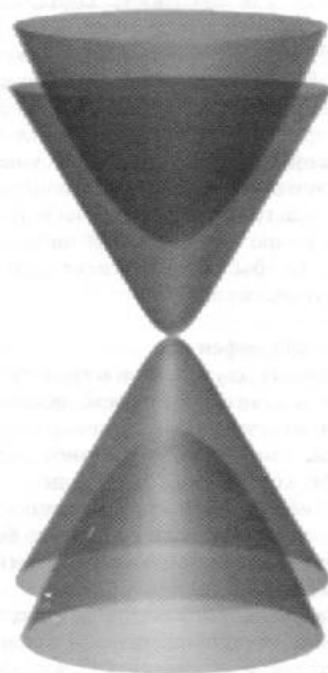




Рис. 1.29. Зонная структура двухслойного графена в окрестности точки  $K$ , показанной на рис. 1.25[15].

Таким образом, получают квазичастицы нового типа в двухслойном графене – *массивные киральные фермионы*, которые не имеют аналогов в квантовой электродинамике (КЭД).

Киральность массивных фермионов проявляется в квантовом эффекте Холла необычного вида. В магнитном поле последовательность уровней Ландау имеет вид

$$E_N = \pm \hbar \omega_e \sqrt{N(N-1)},$$

Здесь  $\omega_e = eB / m^*$  -циклотронная частота,  $m^* = \gamma_1 / 2v^2$  -циклотронная масса.  $\gamma_1$  - интеграл перескока электронов разных слоев.

При нулевой энергии  $E_N = 0$  существуют два уровня Ландау с  $N=0$  и  $N=1$ , которые снова приводят к необычной последовательности холловских плато и металлическому поведению в пределе нулевого фактора заполнения.

Прикладывая затворное напряжение, или химически допируя графен только с одной стороны, мы нарушаем симметрию между слоями и, следовательно, их подрешетками по отношению к пространственной инверсии. Это приводит к снятию киральной симметрии и открытию щели в спектре энергии до 0,5 эВ.

В итоге двухслойный графен представляет собой редкий материал, в котором запрещенной зоной можно непосредственно управлять электрическим полем, приложенным поперек слоев. Ширина запрещенной зоны (щели в спектре энергий) прямо пропорциональна величине поля.

#### *Применение графена*

*Графеновая подложка* применяется для изучения нанообъектов, биологических и других образцов методом просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ). Графен предельно тонкий, проводящий, контрастный радиационно-стойкий до энергий 80 кэВ.

Графен выращенный химическим газофазным осаждением (CVD) на поверхности металла покрывается слоем полимера. Затем, металлическая подложка удаляется травлением. Полимерная пленка, с прикрепленным к нему графеном, перемещается на металлическую сетку, с отверстиями несколько микрон. После удаления полимерной сетки, образуется свободно висящая мембрана. См рис. 1.30.

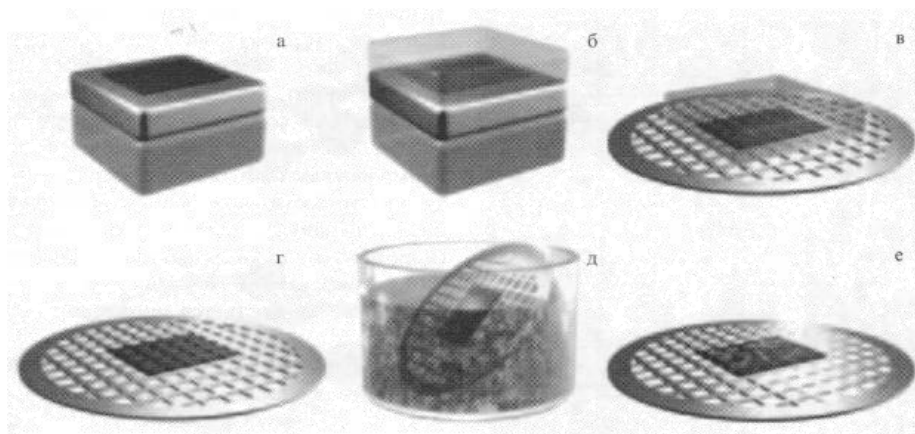


Рис. 1.30. Изготовление графеновых мембран в качестве подложек в просвечивающей электронной спектроскопии [15]

*Графеновые прозрачные проводящие покрытия* для солнечных батарей и жидкокристаллических дисплеев применяются вместо металлических и оксиднометаллических.

*Графеновые полевые транзисторы* с возможной подвижностью квазичастиц  $10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре. При подвижности  $10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , усиление по току на частотах 100 ГГц в транзисторах с каналом длиной 240 нм выше, чем кремниевых полевых МОП-транзисторах с такой же длиной канала.

#### *Графеновые интегральные микросхемы*

Создана технология нанесения *графена* (монослоя графита) на подложку из нитрида бора, достаточного размера для интегральной микросхемы. Постоянная решетки сильно отличается от постоянной решетки графита, поэтому кремний не годится как подложка для графена. Однако графен, к сожалению, имеет большую минимальную удельную проводимость в состоянии «выключено».

#### *Графеновые композитные материалы*

Прочнейший и жесткий графен с модулем Юнга 1 ТПа идеальных кандидат для армированных высококачественных композитов. Одноатомная толщина не дает ему расколоться. Высокое отношение поперечного размера к толщине делает его идеальным ограничителем трещин. Взаимодействие графена со связующим материалом можно усилить, химически модифицировав поверхность или края графена.

Спектр комбинационного рассеяния графена существенно меняется при механических деформациях в доли процента. Сам комбинационный сигнал очень сильный, а механические напряжения хорошо передаются от полимера к

графену. Поэтому скопление напряжений в исследуемом композитном материале легко обнаруживаются по спектральным пикам.

В области фотоники созданы сверхбыстродействующие фотодетекторы использующие высокую подвижность и большую фермиевскую скорость квазичастиц в графене, и эффективные синхронизаторы мод.

Графен используют для создания идеальных газовых барьеров и тензодатчиков благодаря исключительной механической прочности и высокого кристаллического совершенства решетки.

Графен и его окись используют для очистки от радиоактивных загрязнений. Он лучше взаимодействует с радиоактивными атомами, чем бетонитовые глины.

### **1.3.Объёмные наноструктурированные материалы**

#### **1.3.1.Твердотельные нанокластеры и наноструктуры**

Объемные наноструктурированные материалы - это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы. Эти частицы могут находиться разупорядоченно по отношению друг к другу, или упорядоченно, создавая решетку обладающую симметрией.

Твердотельные нанокластеры, входят во многие наноструктуры в виде основных единиц, формирующих твердое тело. Формирование наноструктуры возможно из отдельных кластеров или путем наноструктурирования массивного твердого тела. Важным является механические и тепловые свойства, определяющие качество и назначение многих конструкционных материалов.

Существуют следующие способы получения нанокластеров.

1. твердотельные химические реакции. В реакции термического разложения солей металлов и комплексов металлов
2. механохимический синтез
3. детонационный синтез и электровзрыв
4. наноструктурирование под действием давления со сдвигом
5. кристаллизация аморфных сплавов и выделение нанофаз
6. компактирование и консолидация кластеров с образованием наноструктур

#### *1.Твердотельные химические реакции*

Реакции термического разложения соединений металлов создают множество активных атомов, образующих агрегаты в виде нанокластеров. Процесс образования наноструктуры проходит стадию образования

наносистемы из слабовзаимодействующих нанокластеров путем их спекания. Затем возникает наноструктура из сильно взаимодействующих кластеров. В области соприкосновения кластеров возникают сильные межкластерные взаимодействия, которые сопровождаются появлением сильных межфазных напряжений с давлениями 1-10 ГПа. Избыточное давление возникает из-за дефектов и дислокаций на межфазных границах и для нанокластеров с размером 10 нм достигает одного гигапаскаля. Пример: термическое разложение оксалатов, цитратов и формиатов Fe, Co, Ni, Cu при температурах 200-260 °С в вакууме или в инертных газах дает кластеры металлов с размерами 100-300 нм.

### *2. Механохимические превращения*

*Механохимия* – способ получения и формирования нанокластеров и наносистем путем механического воздействия на вещество при измельчении его шаровыми мельницами. Механохимические реакции в твердых телах вызваны развитием деформаций в напряженном материале и разрушением. Разрушение при трении, в том числе поверхностное, – источник активных центров на поверхности. Механическое воздействие является импульсным и локальным. Механохимические превращения приводят к истиранию и сдвигу атомов на поверхности, активации поверхности, дроблению вещества до наноразмеров, и возникновению механохимических реакций.

Пример: образование нанокластеров карбида титана  $Ti_{44}C_{56}$  при помоле в шаровой мельнице. На первой стадии до  $10^4$  с образуются композитные слоистые зерна  $Ti/C$  со средним размером  $10^3$  нм. Во второй стадии ( $1-2 \cdot 10^4$  с) идет твердофазная химическая реакция образования карбида титана с крупными кластерами, 800-1000 нм. Третья стадия ( $2-8 \cdot 10^4$  с) приводит к измельчению нанокластеров до 5 нм. На четвертой стадии ( $8 \cdot 10^4-1 \cdot 10^6$  с) помола нанокластеры становятся однородными с размером 2-3 нм и объединяются в сферические частицы размером 300 нм.

### *3. Детонационный синтез и электровзрыв*

При прохождении ударной волны через смесь графитов с металлами, при давлении до нескольких десятков ГПа получают нанокластеры алмаза с размером 4 нм. При длительности ударной волны 10-20 мкс и давлении 20-40 ГПа получают одиночные алмазные нанокластеры 50 нм и агломераты размером 5 мкм, состоящие из алмазных кластеров 1-4 нм и 10-60 нм.

### *4. Наноструктурирование под действием давления со сдвигом*

Для достижения больших пластических деформаций применяют сдвиг под действием гидростатического давления. При этом происходит медленное накопление напряжений, вызывающих дробление вещества и генерацию большого количества точечных дефектов и дислокаций. Формируются

наноструктуры с очень высокой плотностью дислокаций составляющих  $3 \cdot 10^{15}$  /м<sup>2</sup>. Эти дислокации сосредоточены, в основном, на поверхности нанокластеров. Температурный отжиг приводит сначала к релаксации напряжений и залечиванию дефектов. Затем при повышении температуры к укрупнению кластеров за счет спекания.

#### 5. Кристаллизация аморфных сплавов и выделение нанофаз

Процесс образование нанокластеров идет путем флуктуационного зарождения зародышей нанокристаллов с последующим ростом. Для получения нанокристаллической структуры аморфные сплавы подвергаются температурному отжигу. Отжиг должен проводиться так, чтобы возникло наибольшее число центров кристаллизации и скорость роста нанокластеров должна быть низкой. Это достигается предварительной прокаткой перед отжигом аморфного сплава  $Fe-Cu-Nb-Si-B$ , что позволяет получить размер кристаллитов до 4-5 нм. Предварительная деформационная обработка образует в аморфной матрице дополнительные центры кристаллизации.

Другой процесс распада метастабильных карбидов металлов на нанокристаллические фазы может быть связан со спиноидальным распадом термодинамически нестабильной системы на кластеры фазы, позволяющей понизить свободную энергию. Процесс старения и превращения карбида ванадия  $VC_{0,875}$  приводит к образованию агломератов с размерами от 5 до 50 мкм, состоящих из кристаллитов менее 1 мкм.

#### 6. Компактирование (консолидация) нанокластеров

Компактирование газофазных, коллоидных, молекулярных и твердотельных кластеров с помощью прессования и последующего высокотемпературного спекания приводит к образованию наноструктур. Наиболее плотно организованные наноструктуры получаются из наиболее малых и монодисперсных кластеров. Наноструктуру на основе нитрида титана получают прессованием нанокластеров 8-25 нм с последующим спеканием. Для сохранения малого размера нанокристаллитов в наноструктурах необходимы низкие температуры спекания и легирующие добавки, препятствующие росту кристаллов. Так получены нанокристаллические твердые сплавы  $WC-Co$ , которые включают нанокристаллы карбида вольфрама  $WC(50\text{нм})$  растворенные в матрице кобальта.

Наноструктурированные материалы можно получить при быстром отвердевании, методом *спиннингования*. Металл расплавляется с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выдавливается через форсунку с образование потока жидкости. Поток непрерывно разбрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа. Образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 микрон.

Полученный спинингованием сплав алюминия-иттрия-никеля-железа  $Al-Y-Ni-Fe$  состоит из 10-30 нм частиц алюминия, встроенных в аморфную матрицу. Он выдерживает напряжение на разрыв, превышающее 1,2 Гпа, за счет без дефектных частиц алюминия. См. рис. 1.31.

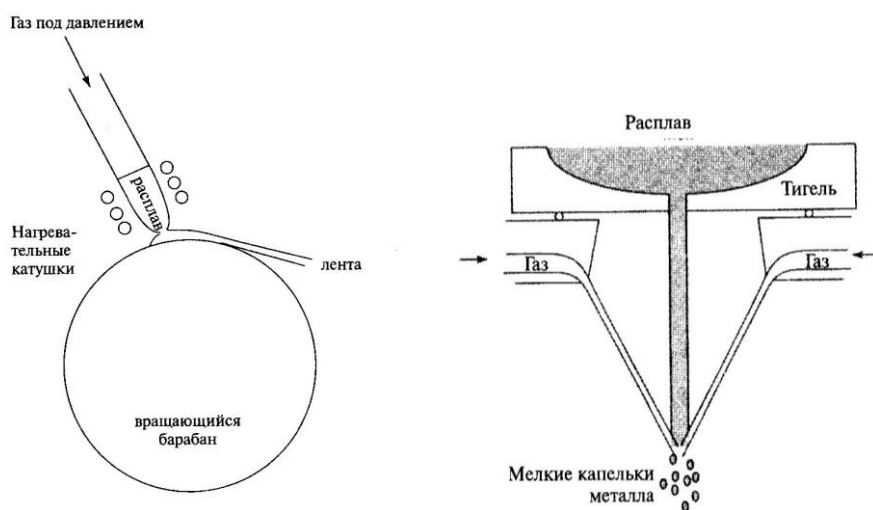


Рис. 1.31. слева: Схема установки для получения наноструктурированного материала посредством быстрого охлаждения и отверждения на холодном вращающемся барабане. справа: Схема установки для получения капель металлических частиц газовой атомизацией. [1]

Для компактирования наноструктур применяется *магнитоимпульсный* метод. Прессование осуществляется импульсными волнами сжатия с давлением до 5 Гпа и длительностью несколько микросекунд.

Методы консолидирования нанокластеров применяются для изготовления изделий нанокерамики из нанокластеров оксида алюминия и титана, используя её значительную пластичность.

### 1.3.2. Наноструктуры и их свойства

*Структурные особенности твердотельных наноструктур* определяются поверхностью нанокластера и структурой самих кластеров связанных с изменением постоянной решетки нанокластера по сравнению с твердым телом.

#### *Дефекты и напряжения в наноструктурах*

Наличие протяженных межфазных границ в наноструктурах приводит к возникновению многочисленных дислокаций дефектов, и связанных с ними межкластерных напряжений. Плотность межфазных границ и связанных с ними дислокаций, например, для нанокристаллита 7 нм составляет  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Толщина межфазных границ составляет 1 нм и включает несколько атомных слоев. Атомная плотность межфазных границ на 20-40 % меньше плотности нанокристаллитов. Причина убывания атомной плотности на межфазной границе это несоответствие структур различных кристаллитов, ориентированных хаотично друг относительно друга. Несоответствие вызывает

большие поля напряжений, направленные от границы к нанокристаллитам. Эти напряжения вызывают дополнительные смещения поверхностных атомов в кристаллитах. Смещения атомов и напряжения зависят от характера межкластерных взаимодействий и вида межатомного потенциала.

Межкластерное взаимодействия создают напряжения, избыточную энергию и избыточное давление на границе кластеров. Если считать, что концентрация дислокаций в кластере определяется отношением поверхности кластера к его объему, то плотность избыточной энергии кластера  $\varepsilon_d$  равна

$$\varepsilon_d = \frac{E_d}{R} = \left[ \frac{Gb^2}{4\pi} (1-\nu) \right] \ln \left( \frac{r}{r_0} \right) \cdot \frac{1}{R}, \text{ при } R > a,$$

где  $E_d$  - энергия приходящаяся на одну дислокацию,  $G$  - модуль сдвига,  $b = a_0 / \sqrt{2}$  - вектор Бургерса, характеризует смещение атомов краевых дислокаций,  $\nu \approx 0,3$  - коэффициент Пуассона,  $r$  - максимальное расстояние, на которое сохраняется влияние дислокации,  $r_0$  - минимальный размер дислокации,  $R$  - размер кластера,  $a$  - толщина поверхностного слоя кластера. Максимальная концентрация дефектов относится к размерам кластеров 10-50 нм. Такие кластеры обладают максимальной избыточной энергией.

Наличие дефектов в наноструктурах, их связь со структурными превращениями в наносистемах исследуется как по скорости диффузии радиоактивной метки через макрослой вещества, по измерению суммарной магнитной восприимчивости наносистемы, так и аннигиляцией позитронов, или мессбауэровской спектроскопией.

#### *Структурные фазовые переходы в наноструктурах*

Нанометровые размеры кластеров в наносистемах приводят к стабилизации многих неравновесных структур. Такие эффекты являются следствием принципа минимума свободной энергии поверхности и объема данного кластера. Для малых кластеров роль поверхности велика, то для уменьшения суммарной энергии кластера будет выгодна такая деформация его кристаллической решетки, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться. Поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур. Это кристаллическая гранецентрированная ГЦК решетка, или гексагональная плотноупакованная ГПУ. Для самых маленьких кластеров, образующих молекулярные кристаллы, наиболее устойчивой является структура икосаэдра. Это нанокристаллы ниобия, тантала, молибдена, вольфрама с размерами 5-10 нм, с ГЦК структурой, а те же массивные материалы имеют объемно-центрированную ОЦК решетку.

Для нанокристалла  $PbTiO_3$ , полученного путем осаждения из раствора кластеров с размерами 20-100 нм, изучено влияние размера кластера на

температуру и характер фазового перехода. На рис. 1.32 а) показано зависимость отношения  $c/a$  от размера нанокластера. С уменьшением размера кластера отношение  $c/a$  (тетрагональное искажение) решетки уменьшается, стремясь к единице. Однако, не достигает единицы даже для самого маленького кластера 23 нм. При  $c/a=1$  в массивном образце пропадает спонтанная поляризация и тетрагональная симметрия кристаллической решетки становится кубической, а наноструктура переходит в параэлектрическое состояние. Температура фазового перехода понижается по мере уменьшения размера в диапазоне от 80 до 30 нм, переход размывается и при 26 нм исчезает. Понижение температуры фазового перехода  $T_c$  при этом составляет  $20^\circ\text{C}$ . см рис. 1.32. б).

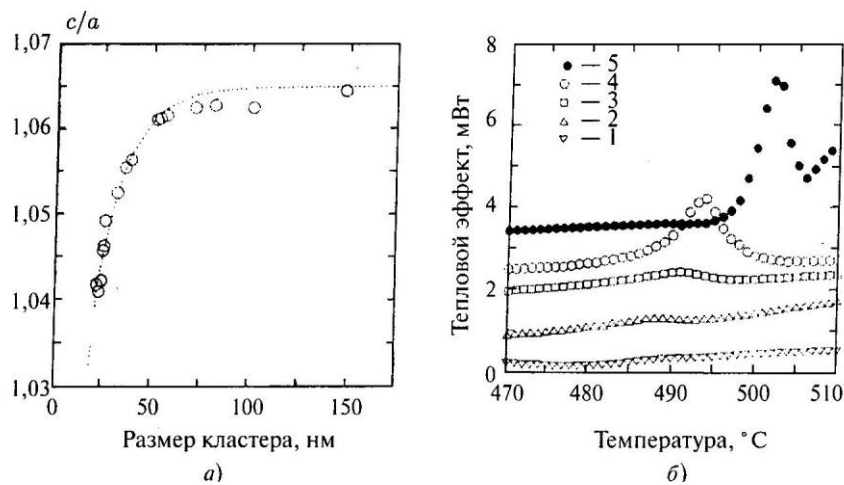


Рис. 1.32. а) Показана зависимость отношения  $c/a$  от размера нанокластера.  
 б) Приведена зависимость температуры фазового перехода в нанокристалле  $PbTiO_3$  от размера нанокластера.  $R = 57 \text{ нм}(4)$ ,  $R = 81 \text{ нм}(5)$  [2]

### Механические свойства нанокластеров и наноструктур

Нанокластеры и наноструктуры характеризуются высокой твердостью и высокой пластичностью. Твердость материала представляет собой характеристику сопротивления материала пластической деформацией при вдавливании в него более прочного материала. Твердость по Виккерсу, которая используется для характеристики наноматериалов, измеряется по глубине отпечатка на поверхности после снятия напряжения и определяется пределом текучести материала  $\sigma_y$ . Размер зерен  $d$  материала определяет его микротвердость. Закон Холла – Печа:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \frac{1}{\sqrt{d}},$$

где  $\sigma_0$  - внутреннее напряжение сил вязкого трения, тормозящее движение дислокации в массивном материале.  $k_y$  - постоянная. Для температур много



ниже температуры плавления твердость материала по Виккерсу  $H_V$  пропорциональна пределу текучести материала

$$H_V \approx H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}},$$

где  $H_0$ , и  $k$  постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то при температурах значительно ниже температуры плавления, скорость деформации

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{b\sigma\nu rD}{k_B T d^3},$$

где  $b$  - коэффициент пропорциональности.  $\sigma$  - приложенное механическое напряжение  $\nu$  - атомный объем  $r$  - толщина границы зерна,  $D$  - коэффициент диффузии по границам зерен.

Предположим, что уравнения справедливы для нанокластеров, выступающих в роли зерен. Тогда твердость наноструктуры возрастает с уменьшением размера кластера. При нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов и скорость деформации значительно возрастает. Прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между пределом текучести и скоростью деформации. Скорость деформации увеличивается при возрастании коэффициента диффузии при уменьшении размера кластера. Отклонение от закона Холла – Печа наблюдается при размере зерен  $d < 20$  нм.

Другой важной характеристикой наноструктурированных материалов является прочность на растяжение  $\sigma_f$ . Большие значения  $\sigma_f = 1,35 - 1,4$  ГПа и  $H_V = 0,47 - 0,48$  ГПа для нанокристаллизованных аморфных сплавов  $Al_{98-x}V_xFe_2$   $Al_{96-x}V_4Fe_x$  связаны с оптимальным соотношением икосаэдрической фазы и аморфной фазы. Переход от кристаллической икосаэдрической к аморфной фазе увеличивает  $\sigma_f$  и  $H_V$ .

*Сверхпластичность наноструктур.* Впервые сверхпластичность наблюдалась при растяжении сплава олова с бором Sn-B, когда образец удлинялся более чем в 20 раз. Металлические наноструктуры и наноструктуры из сплавов позволяют получать сверхпластичные материалы значительно ниже температуры плавления. Для никеля Ni и сплава никеля с алюминием  $Ni_3Al$  низкотемпературная сверхпластичность наблюдается при температурах 470 и 450 °С, что почти втрое ниже температуры плавления.

Сверхпластичность оксидов металла и керамики в наноструктурированном состоянии возрастает при наличии прослоек аморфной фазы и разориентирования границ нанокристаллических зерен. Сверхпластичность

керамики возникает при размерах зерен менее 1 мкм, причем размер зерен должен сохраняться при повышении температуры. У наносистем, построенных из кластеров размеров  $10 < d < 100$  нм, число дефектов максимально, что обеспечивает их рекордную пластичность.

Таким образом, для получения сверхтвердых материалов надо использовать наносистемы сформированные из нанокластеров размера  $d < 10$  нм, а для получения сверхпластичных материалов наносистемы из нанокластеров с  $10 < d < 100$  нм.

#### *Тепловые свойства нанокластеров*

*Плавление нанокластеров.* Модели плавления кластеров предсказывают уменьшение температуры плавления кластера, с уменьшением размера кластера по сравнению с массивным материалом. Температура плавления не совпадает с температурой замерзания. Разность поверхностного натяжения для твердого и жидкого состояния максимальна для изолированного состояния кластера.

*Теплоемкость нанокластеров* определяется фононным спектром и вкладом поверхности.

При низких температурах температурная зависимость решеточной теплоемкости для нанокластеров с большим вкладом поверхности  $C_v(r) \propto T^2$  в отличие от теплоемкости для массивных тел  $C_v \propto T^3$ . С повышением температуры выше 1 K происходит пересечение зависимости теплоемкости для массивного материала, теплоемкость  $C_v$  для кластера становится больше теплоемкости массивного тела. Пример: на рис. 1.33 кружками показана удельная теплоемкость нанокластеров серебра с диаметром 10 нм при температуре  $T < 10$  K.

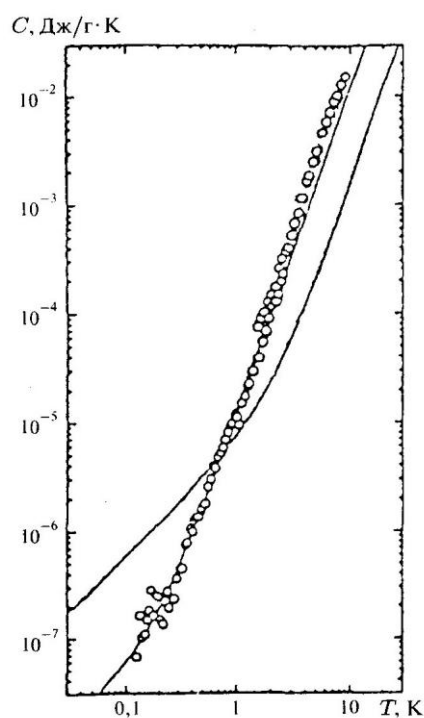


Рис. 1.33. Кривая из точек - удельная теплоемкость нанокластеров серебра с диаметром 10 нм при температуре  $T < 10 \text{ K}$ . Сплошная линия теплоемкость массивного серебра.[2]

На возрастание теплоемкости наноструктур наибольшее влияние оказывает появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное поверхностью кластеров и межфазными границами в наноструктурах.

*Термическое расширение.* Наличие повышенной плотности дефектов и межфазных границ и увеличение теплоемкости для наноструктур по сравнению с массивным телом увеличивает коэффициент термического расширения для наноструктур при уменьшении размеров нанокристаллитов.

### 1.3.3. Тонкие пленки

Пленки микронного размера и тоньше являются особым состоянием твердотельных кластеров. Эти объемные наноструктуры состоят из периодически расположенных слоев различных материалов манометровой толщины. Например, чередующихся слоев нитрида титана  $TiN$  и нитрида ниобия  $NbN$ . Параметрами, изменяющими их свойства, будут число слоев (однослойные или многослойные), и однородность пленки, т.е. наличие или отсутствие островков.

Способы получения тонких пленок:

1. Химическое парофазное осаждение или физическое парофазное осаждение. После термического или ионного испарения происходит осаждение вещества на подложку. Толщина пленки и размер её нанокластеров регулируются изменением давления газа и параметрами разряда. Так получают пленки нитрида титана и карбида титана с нанокристаллической структурой.

2. Ионно-стимулированное осаждение пленок использует дополнительно пучок ионов или лазер для активации поверхности помимо пучка атомов или молекул для создания пленки.

3. Азотирование и гидротирование, и обработка атомами бора и титана поверхности твердых тел для создания прочных пленок на поверхности металлов.

4. Образование тонких пленок путем осаждения нанокластеров из коллоидных растворов позволяет формировать наноструктурированные пленки, например, из кластеров  $Ag_2S$ . При однослойном покрытии формируется организованная пленка с гексагональной структурой из коллоидных кластеров с размером 3-5 нм. Монодисперсность кластеров и их ван-дер-ваальсово взаимодействие с собой и подложкой обеспечивают получение организованной нанокластерной пленки.

5.Эпитаксиальные пленки на поверхности монокристалла получают газовым осаждением или осаждением из раствора.

6.Пленки Ленгмюра – Блоджетт формируют с помощью ПАВ на поверхности жидкости или воды. В слой ПАВ вводят нанокластеры молекулы и комплексы металлов и переносят их твердую подложку. Так получают сверхрешетки нанослой молекул (метод рассмотрен ранее).

7.Метод молекулярного наслаивания состоит в организации нанопленки химической сборкой слоев вещества путем пространственного и временного разделения элементарных актов хемосорбции на поверхности подложки, оксидов кремния  $SiO_2$  или алюминия  $Al_2O_3$ . В начале поверхность подложки модифицируется группами  $OH$  или  $Cl$ , а затем проводится реакция хемосорбции с участием комплексов металлов.

Образование пленки на подложке может происходить с образованием островковой структуры. При осаждении атомов и или молекул из газовой фазы эта островковая структура зависит от времени, скорости осаждения и температуры подложки. Конечное состояние пленки определяется средним размером островков-кластеров и их плотностью. Чем больше размер островков, тем меньше их плотность. При низких температурах скорость атомной диффузии мала, и формируются небольшие по размеру кластеры с большой плотность на подложке.

Формирование нанокластерной структуры пленки нитрида титана  $TiN$  полученной методом ион-стимулированного осаждения зависит от энергии ионов и толщины пленки. Увеличение энергии и активирующих ионов увеличивает размеры кластеров. Увеличение толщины пленки также ведет к увеличению размеров кластеров. Твердость пленки увеличивается с ростом числа слоев.

#### **1.3.4. Металлические нанокластеры в оптических стеклах**

Цветное витражное стекло средневековых соборов, содержит наноразмерные металлические частицы. Размер наночастиц золота  $Au$  влияет на оптический спектр поглощения кварцевого стекла (окиси кремния  $SiO_2$ ) в видимом диапазоне. См. рис.1.34.

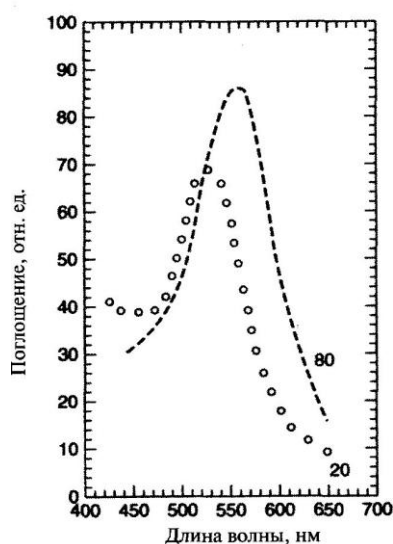


Рис. 1.34. Кружками показан спектр поглощения 20 нм частиц золота в стекле. Максимум поглощения 530 нм (зеленый цвет), черточками показан спектр поглощения 80 нм частиц золота в стекле максимум поглощения 560 нм (желто-зеленый).[1]

При очень высоких частотах электроны проводимости в металлах ведут себя как плазма – электрически нейтральный ионизированный газ. В плазме твердого тела отрицательные заряды – электроны, положительные заряды-ионы решетки. Если кластеры имеют размеры меньше длины волны падающего света, и не взаимодействуют друг с другом, то электромагнитная волна вызывает колебания электронной плазмы приводящее к её поглощению.

Для вычисления зависимости коэффициента поглощения от длины волны используют теорию рассеяния Ми на сферических частицах. Коэффициент поглощения  $\alpha$  маленькой сферической частицы металла, находящейся в непоглощающей среде

$$\alpha = \frac{18\pi N_s V n_0 \varepsilon_2^3}{[\varepsilon_1 + 2n_0^2]^2 \lambda} + \varepsilon_2^2,$$

где  $N_s$  - концентрация сфер объемом  $V$ ,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  сфер,  $n_0$  - показатель преломления непоглощающей среды,  $\lambda$  - длина волны падающего света.

Другим важным для технологии свойством композитных металлизированных стекол является *оптическая нелинейность* - зависимость показателей преломления  $n = \sqrt{\varepsilon}$  от интенсивности падающего света  $I \propto E^2$ .

$$n = n_0 + n_2 I$$

Нелинейные оптические эффекты можно использовать при создании оптических ключей, которые станут основными элементами фотонного компьютера.

Старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит в добавлении металлических частиц к расплаву. При этом сложно управлять свойствами стекла, зависящими от степени агрегирования частиц. Новый метод *ионная имплантация*, когда стекло обрабатывается ионным пучком, состоящим из атомов имплантируемого металла с энергиями от 10 КэВ до 10 МэВ.

Другим методом является *ионный обмен* см. рис. 1.35. Показана экспериментальная установка для введения частиц серебра в стекло путем ионного обмена. Одновалентные приповерхностные атомы, например натрий, присутствующий во всех стеклах, замещается другими ионами, например серебром. Для этого стеклянная основа помещается в расплав соли, находящийся между электродами, которым приложено напряжение указанной на рис полярности. Ионы натрия в стекле диффундируют к отрицательному электроду, а серебро диффундирует из серебросодержащего электролита на поверхность стекла.

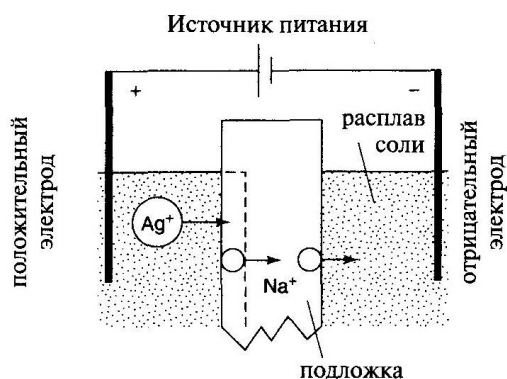


Рис. 1.35. Ионообменная установка для допирования стеклянной подложки ионами серебра. Слева положительный электрод.[1]

Нелинейность характеризуется поляризацией  $P$  под действием напряженности  $E$  электрического поля световой волны

$$P = \varepsilon (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots),$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая постоянная среды.

В наноматериалах, включающие нанокластеры золота и серебра, плазмонный резонанс возникает при совпадении частот излучения лазера с частотой колебания свободных электронов в нанокластерах металлов. Это ведет к локализации возбуждения в нанокластерах, и к резкому усилению локального поля, которое генерируется первичным излучением лазера с напряженностью более  $10^9 \text{ В/м}$ . Полимерный нанокомпозит на основе диацетиленового мономера, включающий кластеры золота с размерами около 2 нм, содержащий 7-16 % металла, позволял увеличивать в 200 раз оптическую поляризуемость третьего порядка  $\chi^{(3)}$ . На основе такого нелинейного оптического материала можно создавать электронно-оптические преобразователи со значительным усилением.

### 1.3.5. Пористый кремний

При электрохимическом травлении кремниевой пластины образуются поры. На рис. 1.36. показано изображение плоскости (100) кремния полученное на сканирующем туннельном микроскопе после травления. Видны поры (темные области) микронных размеров. Такой материал называют пористый кремний (*PorSi*)

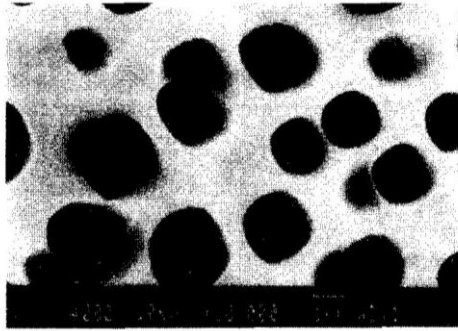


Рис. 1.36. Изображение плоскости (100) кремния полученное на сканирующем туннельном микроскопе после травления.[1]

На рис. 1.37. слева показана ячейка для травления кремниевой пластинки в растворе плавиковой кислоты ( $\text{HF}$ ) с целью образования пор. Образец помещают на металлическое, например, алюминиевое дно контейнера, стенки которого сделаны из полиэтилена или тефлона, не реагирующего с плавиковой кислотой, которая используется в качестве травителя. Между отрицательным платиновым электродом и положительным электродом кремниевой пластинкой подается напряжение. Необходимо исключить попадание плавиковой кислоты на металлическое дно контейнера. Параметрами, влияющими на характеристики пор, являются концентрация  $\text{HF}$  в электролите, сила тока, присутствие поверхностно-активных веществ и полярность напряжения. Размер пор зависит от типа примеси в кремнии, т. е. от р - типа или n - типа. При травлении кремния р-типа легированного  $\text{Al}$  или  $\text{In}$  образуется такая сеть пор с размерами менее 10 нм.

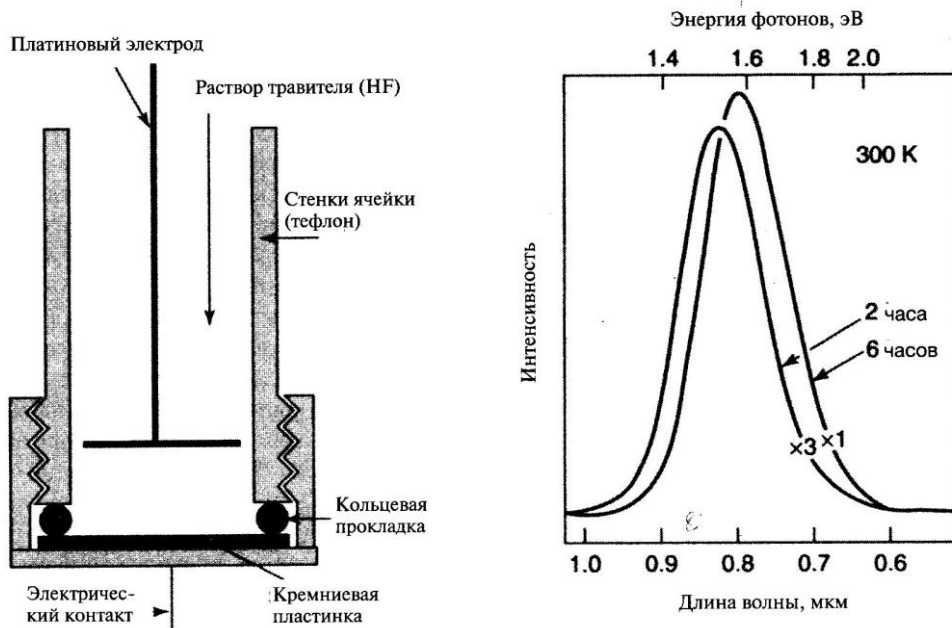


Рис. 1.37. Слева: ячейка для травления кремневой пластинки в плавиковой кислоте для образования пор.[1]

Рис. 1.38. Справа: Спектр фотолюминесценции пористого кремния при комнатной температуре. 2часовое травление дает кривую интенсивности в три раза выше при максимуме 820 нм ИК- диапазона, чем при 6 часовом травлении максимум 780 нм [1]

Пористый кремний демонстрирует сильную индуцируемую светом флуоресценцию в ИК-диапазоне с длиной волны ( $\lambda \geq 0,8 \text{ мкм}$ ) с энергиями заметно большими 1,4 эВ при комнатной температуре (ширина запрещенной зоны в кремнии 1,125 эВ.) см. рис. 1.38. Пористый кремний демонстрирует также катодолюминесценцию при облучении электронами и электролюминесценцию.

### 1.3.6. Объёмные наноструктурированные материалы для фотоники

#### *Фотонные кристаллы*

В середине 70 годов прошлого века была высказана идея о создании оптической зонной структуры, в которой существуют разрешенные и запрещенные состояния для фотонов. Среда, в которой роль периодического потенциала решетки выполняют периодические изменения диэлектрической проницаемости или показателя преломления в волноводной среде.

Фотонный кристалл является *сверхрешеткой* - средой, в которой искусственно создано дополнительное поле, с периодом превышающем на порядки период кристаллической решетки. Для фотонов такое поле получают периодическим изменением коэффициента преломления среды – в одном, двух и трех измерениях. Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в обычной кристаллической решетки.

*Фотонные кристаллы* являются искусственно созданными структурами, состоящими из высокоупорядоченных, одно - двух или трехмерных пространственно выровненных объектов. Эти объекты характеризуются периодической модуляцией диэлектрической проницаемости по длине, сравнимой с длиной рабочих электромагнитных волн. Такие нано - и микро-структурированные материалы имеют *фотооптическую запрещенную зону*, в пределах которой в кристаллах запрещено прохождение ряда длин волн. Фотонные кристаллы перспективны для управления спонтанной эмиссией в лазерах.

В фотонных кристаллах диэлектрические частицы образуют решетку с расстояниями между частицами, сравнимыми с длиной волны видимого света. В 1987 году Яблонович и Джон предложили создать решетку с такими расстояниями в ней, при которых свет претерпевал бы Брегговское отражение. Такое отражение возникает в рентгеновском диапазоне при падении рентгеновских лучей на кристаллическую решетку. Условие Вульфа- Брега для дифракционных максимумов:  $2d \sin \theta = k \lambda$ .

Если разность хода двух волн, отразившихся от соседних плоскостей, составляет половину длины волны:  $2d \sin \theta = \frac{\lambda}{2}$  (это условие минимума), то в результате интерференции отраженных волн они гасятся, и не могут



распространяться в решетке. Это приводит к возникновению фотооптической щели. Для видимого света расстояние между частицами должно быть около полмикрона  $0.5 \text{ мкм} = 500 \text{ нм}$ . На рис. 1.39. показан пример двумерного кристалла образованного диэлектрическими стерженьками, упорядоченными в двумерную решетку.

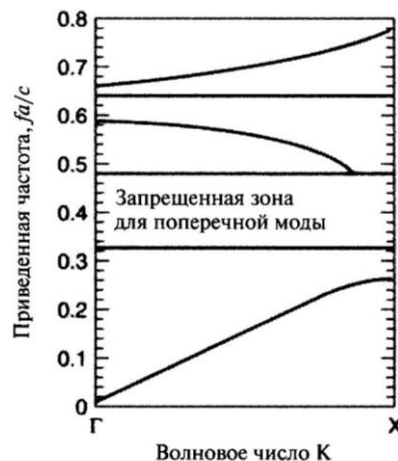
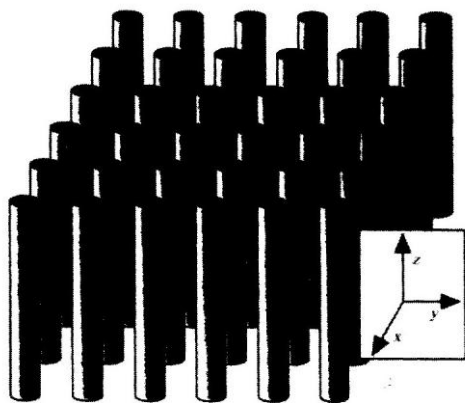


Рис. 1.39. Искусственный двумерный кристалл для фотоники, созданный решеткой диэлектрических цилиндров.[1]

Рис. 1.40. Часть дисперсионной кривой для поперечных магнитных мод кристалла для фотоники, созданного квадратной решеткой стержней из оксида алюминия.[1]

На рис. 1.40. показаны: область нулевой интенсивности света - щель (фотооптическая запрещенная зона); ниже щели интенсивность свет большая, и эта зона называется диэлектрической зоной (аналог валентная зона); выше щели интенсивность света низкая, это волновая зона. Если теперь ввести линейный дефект - отсутствие одного ряда стержней. Эта область становится волноводным каналом, что приводит к появлению к разрешению частоты в щели (запрещенной зоне). Это аналогично, введению примесей  $n - p$ - типа в полупроводниках. Физическая природа образования щели разная, для фотоники и электроники, а эффект тот же.

Путем удаления одного стержня или изменения его радиуса также можно создать резонансную полость, что создает уровень в фотооптической запрещенной зоне. Частота этого уровня зависит от радиуса. Такие структуры способны управлять плотностью доступных для излучаемого фотона мод электромагнитных колебаний и коэффициентом связи между атомом и фотоном. Такие кристаллы могут работать как фильтры и связующие устройства в лазерных системах. На рис. 1.41. в виде линии показаны моды волновода, созданные уровнем в запрещенной зоне.

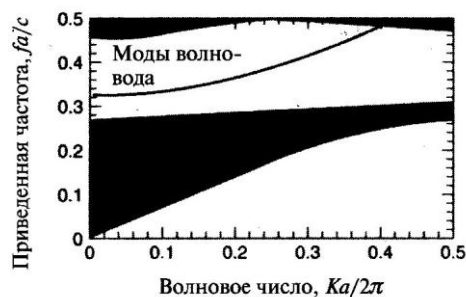


Рис. 1.41. Влияние удаления одного ряда стержней из квадратной решетки приводит к появлению уровня в запрещенной зоне со свойствами волновода.[1].

Фотонные кристаллы образуются из нанокластеров с размерами сравнимыми с размером длиной волны света. Они имеют периодически меняющийся коэффициент отражения, что позволяет изменять оптические свойства материала. Одномерные наноструктуры используются как интерференционные фильтры. Трехмерные фотонные наноструктуры обладают фотонной щелью с диапазоном частот, в котором фотон не может распространяться внутри кристалла. Он упруго отражается от нанокристаллического слоя и движется как в волноводе.

*Создание фотонных кристаллов с фотооптической запрещенной зоной (фотонная щель)*

Собирают сферы субмикронного размера в гранецентрированную решетку путем спекания. В результате получают наноматериал – синтетический опал, включающий монокристаллические сферы окиси кремния  $SiO_2$ . Опал – смесь кристаллического и аморфного кремнезема  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . После выщелачивания сфер  $SiO_2$  образуется пористая структура - нанокристаллический опал, в котором кремний включается в упорядоченную структуру пустот. См.рис. 1.42.

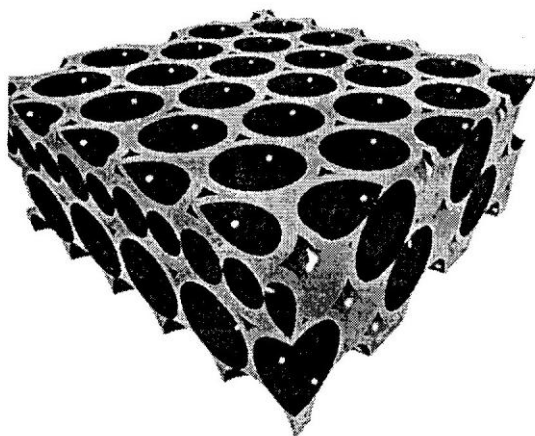


Рис. 1.42. Сечение нанокристалла, образованного после фильтрации кремния (серое поле) в структуру опала и выщелачивание сфер  $SiO_2$ . [2]

Если полупроводник обладает коэффициентом отражения  $>2.85$ , то такая структура будет обладать фотонной щелью. Возможно создание фотонных кристаллов на основе  $GaS$ ,  $InS$ ,  $GaP$ , способных к интенсивному испусканию света.

*Трехмерные голографические фотонные кристаллы, работающие в оптическом окне связи*

Существует голографический метод изготовления шестислойных гранецентрированных кубических полимерных фотонных кристаллов субмикронного диапазона, основанный на использовании многоугольных призм, и на применении обоих типов фоторезистов - негативного и позитивного.

Идея метода заключается в управлении направлением распространения фазой и поляризацией сразу нескольких лазерных лучей. Это формирует требуемое трехмерное лазерное интерференционное изображение, которое используется для облучения фоточувствительного материала. Таким образом, можно сконструировать все 14 типов решеток Браве. При использовании преломляющих линз получена полоса пропускания в  $S+C$  диапазоне длин волн 1460-1565 нм в направлении  $[111]$ . Применялся УФ  $He-Cd$  лазер с длиной волны 325 нм и интенсивностью 5 мВт/см<sup>2</sup>. см. рис.1.43.

*Эффект «суперпризмы»* – аномальное преломление излучения на границе раздела между фотонным кристаллом и гомогенной средой. Угол преломления становится чувствителен к изменению угла падения лучей и длины волны. Причина заключена в анизотропии зон в фотонном кристалле. Дисперсия может быть в сотни раз сильнее, чем в случае обычной призмы.

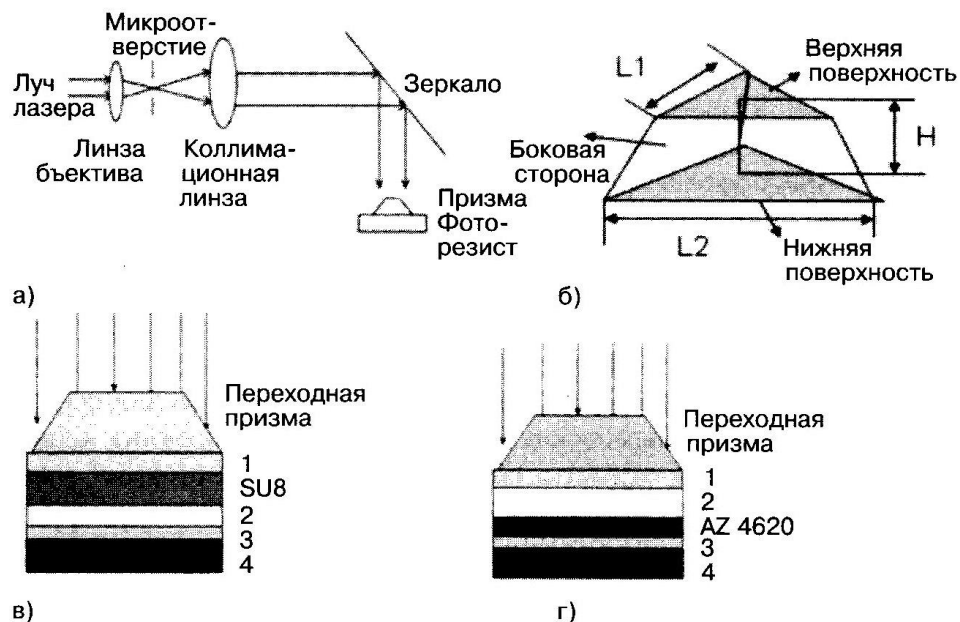


Рис. 1.43. а) Схема голографической литографической установки.[7]

- б) Призма с верхним срезом имеет симметричную структуру),  
 в) Плоская переходная призма сверху, вторым слоем фоторезист *SU8*.

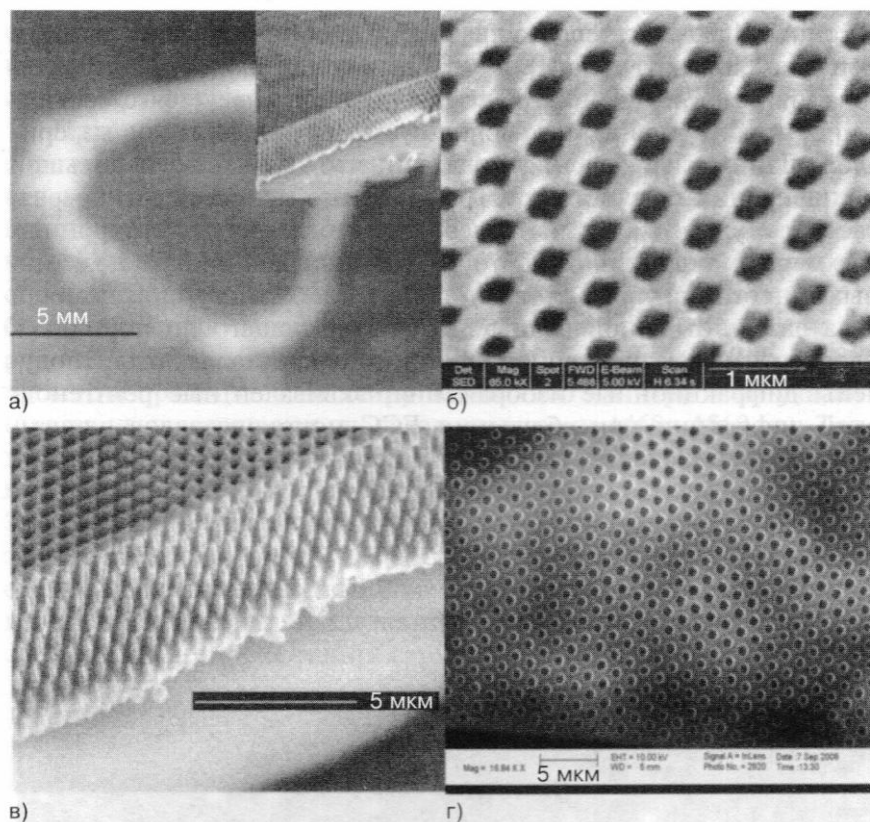


Рис.1.44. а) Окончательный размер трехмерного фотонного кристалла на основе резиста *SU8*. Полученного при экспозиции 1,1 сек. б) *SEM* изображение плоскости (111) трехмерного кристалла. в) *SEM* изображение бокового вида трехмерного фотонного кристалла. [16].

На рис. 1.44.а показан окончательный размер трехмерного фотонного кристалла. Черточка длиной 5 мкм. На рис. 1.44.б изображение плоскости (111) трехмерного фотонного кристалла из резиста *SU8* при экспозиции 1.1 сек. На рис. 1.44.в изображении бокового вида трехмерного фотонного кристалла.

## 1.4. Электрические и магнитные свойства наносистем и наноматериалов

### 1.4.1. Электрические свойства наноструктур

Переход «сверху вниз» от массивного материала к наноматериалу происходит с разделением электронных зон на подзоны и отдельные электронные уровни. Переход «снизу вверх» от отдельной молекулы к наноматериалу сопровождается расширением отдельных уровней до зон. Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризует эффекты квантового ограничения в нанокластерах. Уменьшение размера кластера приводит к

уменьшению электропроводности. Появляется кулоновский барьер для одноэлектронного перехода между уровнями. Он определяется электростатической энергией  $e^2/2C$  (где  $C$ -взаимная емкость системы кластер-игла туннельного микроскопа). Емкость пропорциональна размеру кластера.

Вольтамперные характеристики проводимости для нанокластеров обладают ступенчатыми зависимостями. Количество ступеней и величина возрастают с уменьшением размера кластера и температуры. Уменьшение размера кластера сопровождается переходом от металлического состояния к непроводящему молекулярному состоянию. Рассеяние электронов проводимости на поверхности кластера увеличивается при уменьшении размеров кластера.

Эффективным способом создания трехмерной проводящей наноструктуры служит кристаллизация стабилизированных лигандами халькогенидных кластеров, обладающих проводящими свойствами. Ряд кластеров отделенных лигандными оболочками представляются в виде ряда потенциальных ям, содержащих электронные уровни основного и возбужденного состояний. В основном состоянии валентные электроны локализованы. В возбужденном состоянии возможно туннелирование за счет изменения расстояния между нанокластерами. Проводимость молекулярных кластерных кристаллов на основе золота  $Au_{55}$  уменьшается, (кулоновский барьер увеличивается) при увеличении длины молекул соединяющих кластеры.

Если соединить наночастицы золота длинными молекулами, то образуется объемный наноструктурированный материал, обладающий электрической проводимостью. Такая сеть образуется при взаимодействии аэрозоля частиц золота с аэрозолем тонко распыленного тиола  $RSH$ , например додекантиола, в котором  $R$  это  $C_{12}H_{25}$ . Такие алкиловые тиолы содержат группу  $SH$ , которая может присоединяться к метилу  $CH_3$ , и парафиновую цепочку длиной 8-12 элементов. Эта цепочка обеспечивает стерическое отталкивание между цепочками. Цепные молекулы располагаются по радиусам вокруг каждой наночастицы. Инкапсулированные частицы золота стабильны в алифатических растворах, типа гексан. Добавление к раствору небольшого количества дитиола вызывает формирование трехмерных кластерных сетей, которые выпадают в осадок.

Двумерные наноструктуры могут быть созданы нанесением на подложку слабо взаимодействующих нанокластеров. Так получают высокоорганизованные слои кластеров, стабилизированные лигандами, например, кластеров золота имеющих алкилтиоловые лиганды. Чем больше мобильность кластеров, тем выше упорядоченность двумерной наноструктуры.

Для изменения электропроводности в пленки, полученные методом Ленгмюра-Блоджет, вводят нанокластеры стабилизированные лигандами, и разделенными соответствующими дополнительными молекулами (называемые *спейсерами*), см. рис.1.45.

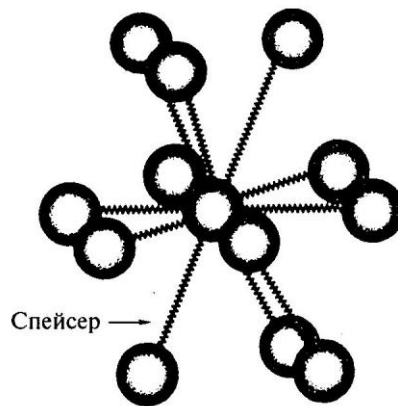


Рис. 1.45. Трехмерное изображение организации кластеров в кластерный кристалл с помощью спейсеров (цепочечных соединительных органических молекул).[2]

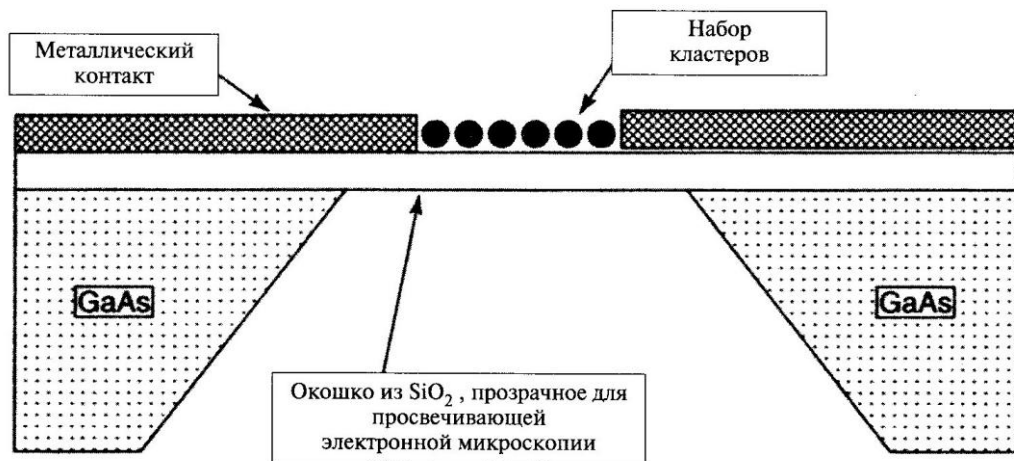


Рис. 1.46. Изображено полученное литографическим путем устройство, позволяющее проводить электрические измерения на двумерных массивах наночастиц золота, со связанными органическими молекулами.[1]

Данные, полученные на устройстве, изображенном на рис. 1.46 показывают, что связывание золотых наночастиц существенно увеличивает проводимость. Температурная зависимость низковольтной проводимости имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E}{k_B T}\right\},$$

где  $E$  – активационная энергия.

Механизмом проводимости выступает электронное туннелирование с одного кластера на другой через длинные соединительные молекулы.

На рис.1.47 показаны вольтамперные характеристики двумерного связанного кластера.

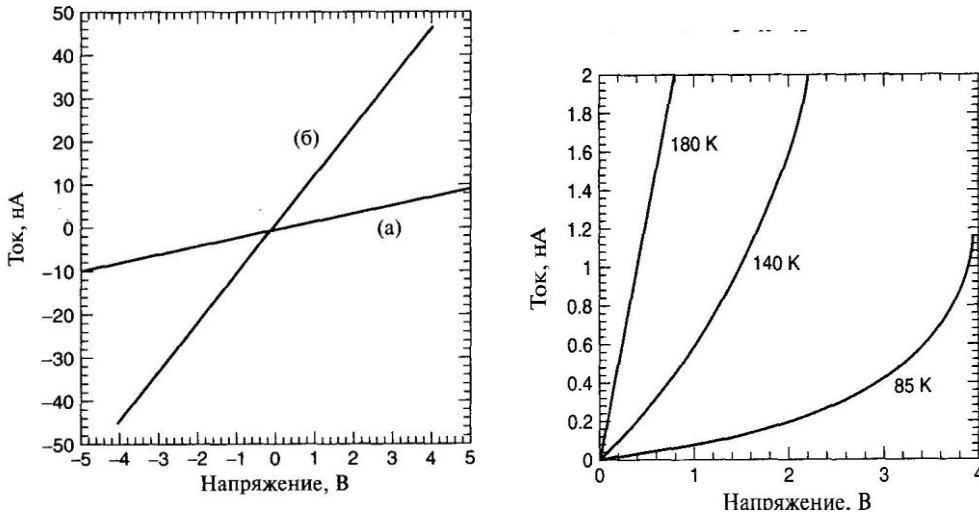


Рис. 1.47.слева: Вольтамперные характеристики двумерного связанного кластера наночастиц при комнатной температуре а) без связей б) с молекулами  $C(CN)_2C_{18}H_{12}$  в качестве связей между кластерами.[1]

Рис. 1.47.справа: Измеренные вольтамперные характеристики двумерного связанного кластера наночастиц при температурах 85, 140, 180 К.[1]

На рис. 1.48. показана модель электропроводности идеального гексагонального массива монокристаллических кластеров золота с одинаковыми соединяющими кластеры резисторами (соединительными цепочечными молекулами).

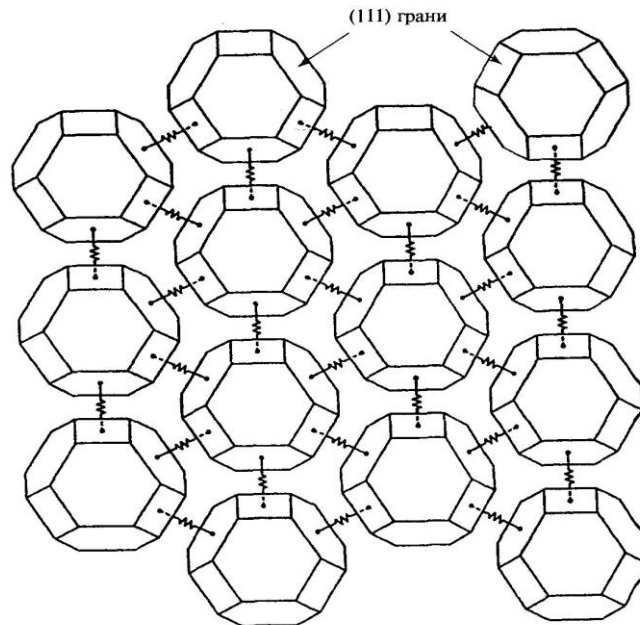


Рис. 1.48. Модель идеального массива монокристаллических кластеров с соединяющими сопротивлениями.[1]

Одномерные кластерные структуры исполняют роль квантовых проволок. Перспективна методика создания квантовых проволок на основе нанопористого анодированного оксида алюминия.

Пропитка пор кластерами дает плотность нанопроволок  $10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , разделенных непроводящей матрицей оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 1.49. показано изображение пористой мембраны  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученное с помощью атомного силового микроскопа. На рис. 1.49. показана схема идеально заполненной нанокластерами мембраны. Основная проблема нанопроволок из кластеров, это разрыв проволок в процессе роста. Она решается электрофорезом. Одна из сторон мембраны находится в контакте с металлом золотом или алюминием и используется в виде катода, к которому движутся кластеры в процессе электрофореза.

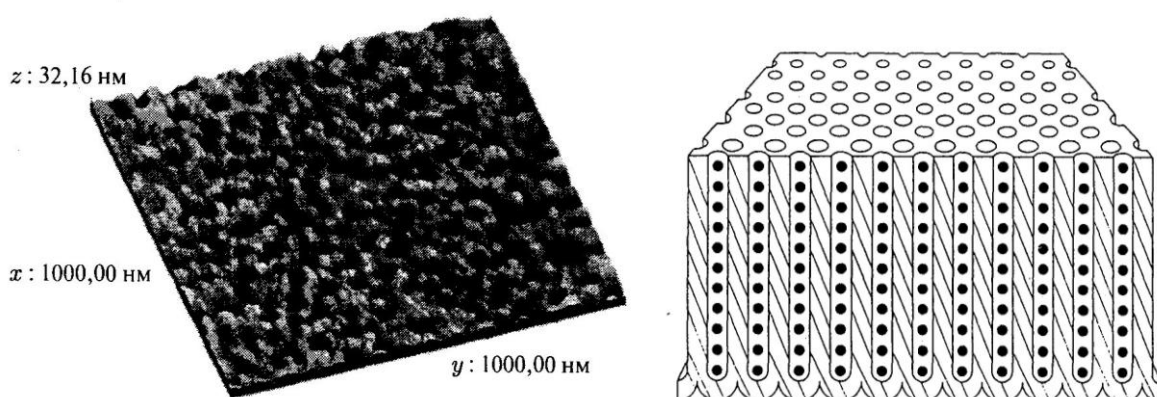


Рис. 1.49. Слева: Атомно-силовой микроскопа (АСМ) – изображение поверхности мембраны из пористого оксида алюминия.

Справа: Модельное изображение идеально заполненной нанокластерами мембраны оксида алюминия.[2]

### 1.4.2. Магнитные свойства наноструктур

*Магнитные свойства наноструктур* обладают большим разнообразием и отличаются от массивного материала. Основной вклад вносят размерные эффекты, влияние поверхности, межкластерные взаимодействия и взаимодействия кластера с матрицей.

К магнитным свойствам нанокластеров и наноструктур относятся:

1. Суперпарамагнетизм проявляется при размерах магнитных кластеров 1-10 нм.
2. Магнитная однодоменность нанокластеров и наноструктур до 20 нм
3. Магнитное квантовое туннелирование, при котором намагниченность меняется скачками,
4. Гигантское магнетосопротивление (ГМС)
5. Магнитные фазовые переходы первого рода: Магнитное упорядочение в наносистеме исчезает скачком и наносистема переходит в парамагнитное состояние, минуя суперпарамагнитное состояние магнитного упорядочения ниже точки Кюри.



Нанокристаллические ферромагнетики являются магнитомягкими материалами, т.е. имеют высокие значения магнитной проницаемостью. Факторы, которые снижают проницаемость это анизотропия и магнитострикция.

Уменьшение размера зерна ферромагнетика до значений 1-10 нм способствует формированию магнитомягких свойств. Это впервые показано на основе металлического стекла  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ , при кристаллизации которого была получена ультрадисперсная зернистая структура  $Fe-Si$  с ОЦК – решеткой и размером зерна около 10 нм. Нанокристаллическое состояние в сплаве достигалось термической обработкой в области температур  $500 \div 600^\circ C$ . В результате образуется мелкозернистая случайная текстура с размером зерна 10 нм. Каждое зерно окружено аморфной матрицей.

### *1. Суперпарамагнетизм*

Уменьшение размеров магнитных нанокластеров при сохранении в них самопроизвольной намагниченности увеличивает вероятность тепловых флуктуаций в направлении магнитного момента нанокластера. Это явление называется суперпарамагнетизм.

При наложении внешнего магнитного поля на наносистему, параллельно оси симметрии нанокластера, энергия нанокластера следующая.

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - HM_s V \cos \theta.$$

При высоких температурах и малых магнитных полях возрастает вероятность флуктуации магнитного момента через энергетический барьер и появляется суперпарамагнитная релаксация.

Для  $H = 0$  время суперпарамагнитной релаксации

$$\tau_s = \tau_0 \exp \left\{ \frac{KV}{k_B T} \right\} \text{ где } \tau_0 = 10^{-9} \div 10^{-11} \text{ с.}$$

Здесь  $K$  - константа энергии анизотропии,  $V$  - объем кластера,  $M_s$  - намагниченность,  $\theta$  - угол поворота магнитного момента кластера.

При охлаждении нанокластеров ниже некой температуры блокирования  $T_B$  тепловые флуктуации замораживаются, и образуется спиновое стекло с разупорядоченными магнитными моментами нанокластеров.

### *Магнитное квантовое туннелирование*

В кластерных молекулярных кристаллах могут происходить квантово-туннельные переходы. Они сопровождаются дискретным изменением намагниченности нанокластера и всего кристалла. Такая наноструктура характеризуется ступенчатым характером кривой намагниченности. Время релаксации магнитного момента кластерного монокристалла испытывает скачки (см. рис.1.50 и 1.51)

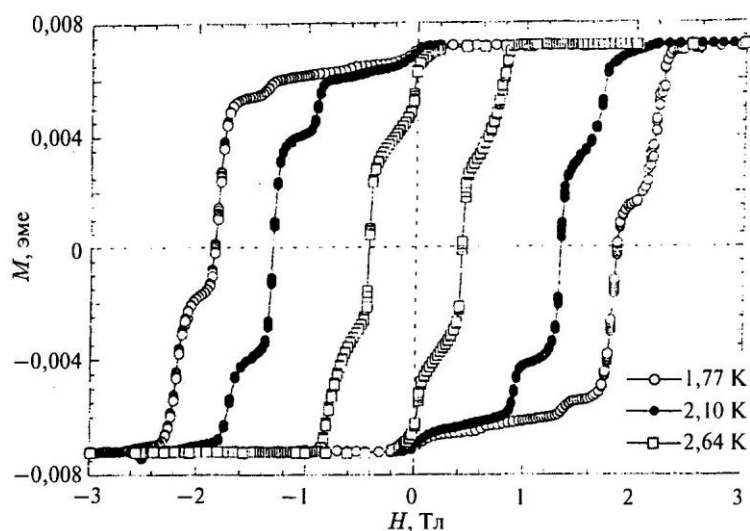


Рис. 1.50. Кривые намагниченности  $M$  кластерного монокристалла ацетата марганца  $Mn_{12}$  при разных температурах в зависимости от напряженности магнитного поля  $H$  (Тл).[2]

Петля гистерезиса состоит из вертикальных и плоских участков. На плоских участках гистерезисной петли время релаксации магнитного момента больше времени измерения, которое около 600 сек. На наклонных участках время релаксации близко ко времени измерения, что приводит к ряду минимумов на кривой зависимости времени суперпарамагнитной релаксации  $\tau$  от величины внешнего магнитного поля  $H$ . см рис. 51.

Время релаксации осциллирует по отношению к приложенному полю с минимумами, соответствующими ступеням на петле гистерезиса.

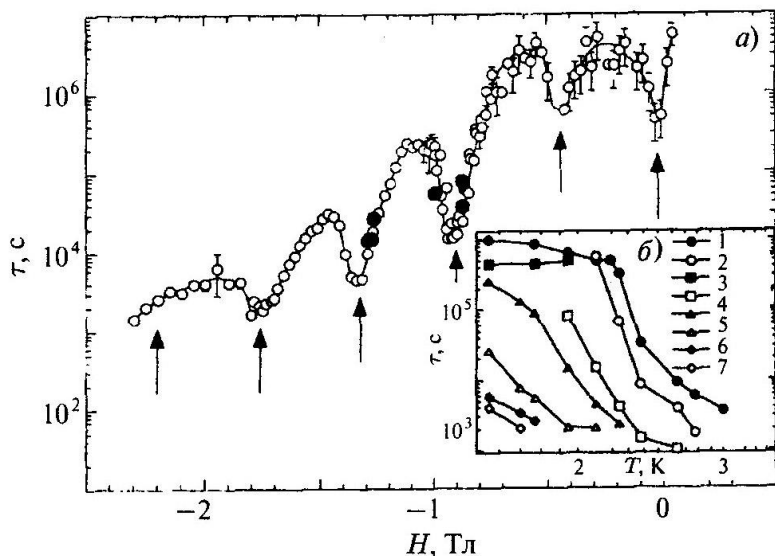


Рис. 1.51. а) Зависимость времени релаксации  $T_c$  магнитного момента кластерного монокристалла ацетата. б) Зависимость времени релаксации  $T_c$  от температуры  $T$  при разных значениях магнитного поля  $H_0$ . (показано на врезке). 1-я верхняя кривая  $H_0 = 0$  Тл [2] 4-я кривая ((белые квадраты)  $H_0 = 0,88$  Тл, дальше поле нарастает.[2]

На рис. 1.51. показаны строение молекулярного кластера  $Mn_{12}$  и потенциальные ямы для электрона в случае термоактивированных (верхний рисунок) и туннельных переходов (нижний рисунок) от величины внешнего магнитного поля  $H$  (Тл). Стрелками показаны значения магнитного поля  $H_0$ , при которых происходят скачки при совпадении электронных уровней.

Эти эффекты скачков можно понять при рассмотрении электронного строения и туннельных переходов между электронными уровнями молекулярного кластера  $Mn_{12}(O_{12})(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4$  (см. рис. 1.52.). Внутренне ядро кластера, включающее ионы марганца имеет тетрагональное двухслойное строение: атомы  $Mn^{4+}$  образуют кубановый каркас со структурой  $Mn_4O_4$  и спином  $S = 3/2$ , а восемь внешних атомов  $Mn^{3+}$  со спином  $S = 2$  образуют наружный слой. Обменное взаимодействие внутри кластера стабилизируют ферромагнитное основное состояние кластера с коллективным эффективным спином  $S = 10$ . Кристаллическое поле с аксиальной симметрией типа  $\Delta E = DS^2$  расщепляет основное состояние спина на два уровня с  $S_z = +10$  и  $S_z = -10$  с константой кристаллического поля  $D = 0.61$  Тл. При увеличении магнитного поля происходит пересечение магнитной энергией этих электрических уровней. При их совпадении релаксация магнитного момента кластера ускоряется. Это соответствует квантовому туннелированию во всей наноструктуре.

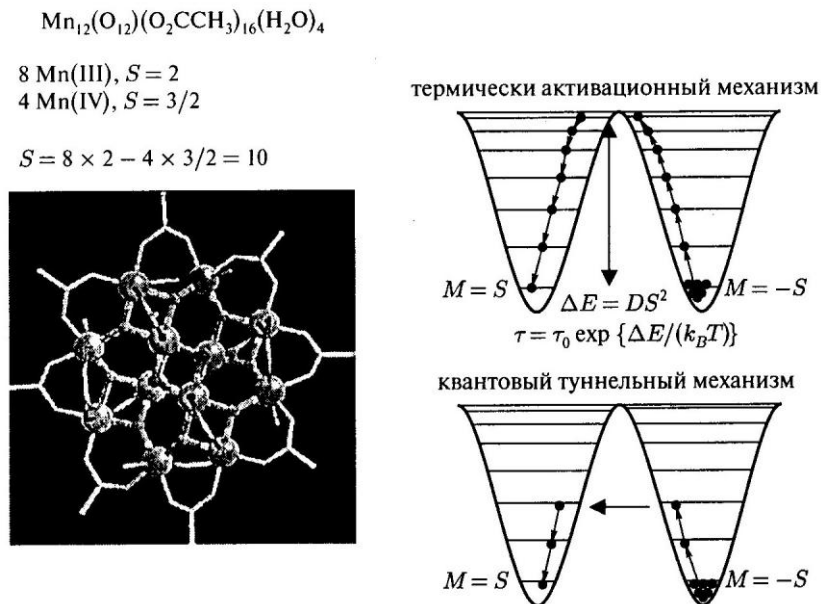


Рис. 1.52. Показано строение молекулярного кластера  $Mn_{12}$  и потенциальные ямы для электрона в случае термоактивированных (верхний рисунок) и туннельных переходов (нижний рисунок) при низкой температуре.  $k_B T \ll \Delta E$ . [2]

В природе существуют материалы с молекулярными полостями, заполненными магнитными наночастицами. *Ферритин* - биологическая молекула, содержащая 25% железа по массе, состоящая из симметричной белковой оболочки и в форме полой сферы с внутренним диаметром 7.5 нм и внешним диаметром 12.5 нм. Эта молекула в биосистемах играет роль хранилища ионов железа  $Fe^{3+}$ . Одна четверть железа в организме человека находится в молекулах ферритина и 70% в молекулах гемоглобина. Полость ферритина заполнена кристаллическим оксидом железа  $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ . Температура блокирования  $T_B$  - это температура, ниже которой термоактивированные переходы между различными магнитными ориентациями замораживаются. Температура блокирования понижается при уменьшении количества атомов в полости. При очень низких температурах в ферритине наблюдается квантовое туннелирование.

#### *Нанокластерные ферромагнетики*

В образовании сонаправленных углеродных нанотрубок при пиролизе фталоцианида железа (II) ( $FePc$ ) принимает участие две частицы железа. Маленькая частица служит зародышем, большая частица железа ускоряет рост углеродной нанотрубки. В дальнейшем частицы железа остаются на концах нанотрубок. Так можно синтезировать неполимерные органические ферромагнетики являющиеся диэлектриками.

#### *Гигантское магнетосопротивление (ГМС)*

*Магнетосопротивлением* называется эффект изменения электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. Эффект наблюдается в сильных магнитных полях, при которых траектория электрона существенно искривляется на длине свободного пробега электрона. Сопротивление материала вызывается рассеянием электронов при соударении, т.к. направление движения электронов после соударения меняется. Эффект наблюдается в металлах при низких температурах. В чистой меди при 4 К и магнитной индукции 10 Тесла проводимость меняется в 10 раз.

Эффект *гигантского магнетосопротивления* состоит в значительном уменьшении сопротивления наноматериала при действии магнитного поля (до 1000%). Магнетосопротивление массивных материалов меняется незначительно. Сопротивление массивного пермаллоя (80% Ni -20% Fe) в магнитном поле меняется на 3%.

Нанокластерные металлические материалы ГМС получают растворением нанокластеров железа  $Fe$  или кобальта  $Co$  в матрице другого металла с хорошей проводимостью медь  $Cu$  или серебро  $Ag$ , причем компоненты должны плохо растворяться друг в друге. При прохождении электрического тока

происходит рассеяние электронов на магнитных моментах кластеров. При наложении магнитного поля на образец направление магнитных моментов кластеров меняется. Это приводит к изменению скорости рассеяния электронов и изменению электропроводности. Максимальный эффект ГМС наблюдался в системе  $Co-Ag$  при концентрации  $Co$  20%, что связывается с оптимальным размером кластеров кобальта.

Магнетосопротивление определяется как зависимость от относительной величины магнитного поля, нормированной на величину намагниченности насыщения. На опыте определяется суммарное значение магнетосопротивления, связанное с общим изменением намагниченности  $M$

$$\left| \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right| \approx \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 + \alpha \left( \frac{M}{M_s} \right)^4.$$

Распределение кластеров по размерам и межкластерные взаимодействия приводят к появлению второго слагаемого. На рис.1.53. представлена экспериментальная зависимость системы  $Co-Cu$  при 5 K.

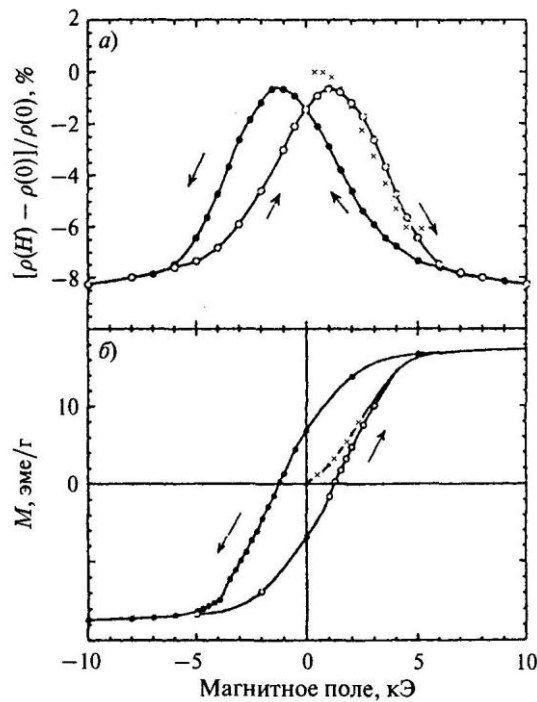


Рис. 1.53. Магнетосопротивление (а) и б) петля гистерезиса наносистемы  $Co_{16}Cu_{84}$  [2]

Относительное изменение магнетосопротивления от концентрации кобальта приведено на рис. 1.54 и нормализованной намагниченности на рис. 1.55.

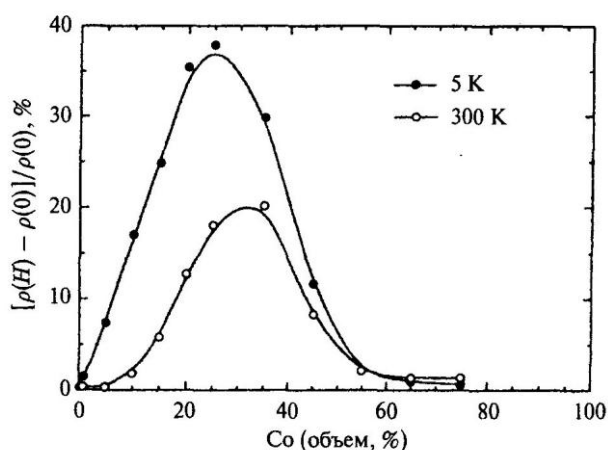


Рис. 1.54. Изменение магнетосопротивления в единицах  $|\rho(H) - \rho(0)| / \rho(0)$  в процентах для наносистемы  $Co - Ag$  при разной концентрации  $Co$  при  $T = 5K$  и  $T = 300K$  [2]

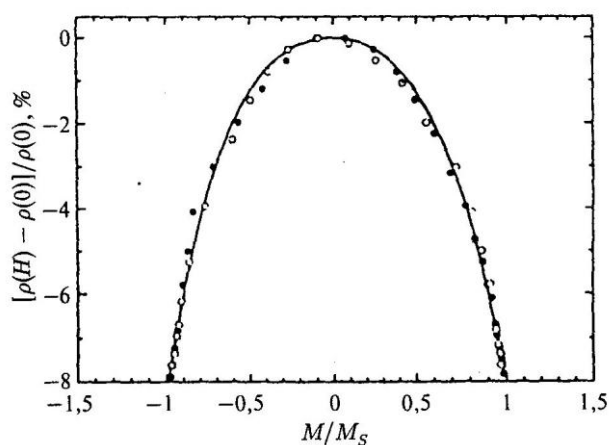


Рис. 1.55. Зависимость относительного магнетосопротивления в процентах от нормализованной намагниченности  $M / M_s$ . Темные и светлые точки соответствуют данным на рис. 1.54. [2]

Эффект ГМС можно объяснить на основе модели двух электрических токов. В разориентированной наносистеме рассеяние электрона на магнитном домене кластера эквивалентно в двух направлениях (например, вверх и вниз). В упорядоченной магнитным полем наносистеме, одно из направлений, (вдоль оси магнитного поля) обладает меньшим сопротивлением, чем другое. Оба канала работают параллельно, сумма параллельно соединенных сопротивлений становится меньше меньшего, что ведет к значительному уменьшению сопротивления.

Уменьшение гигантского магнетосопротивления  $\Delta\rho$  коррелирует с увеличением размера  $d$  кластера  $\Delta\rho \propto 1/d$ . ГМС определяется отношением поверхности магнитных кластеров и площади межфазных границ к их объему. Рассеяние электронов в зависимости от спина происходит на межфазных границах между кластерами и матрицей.

Эффект ГМС впервые наблюдался на пленках, в которых чередовались слои железа и хрома. См. Рис. 1.56.

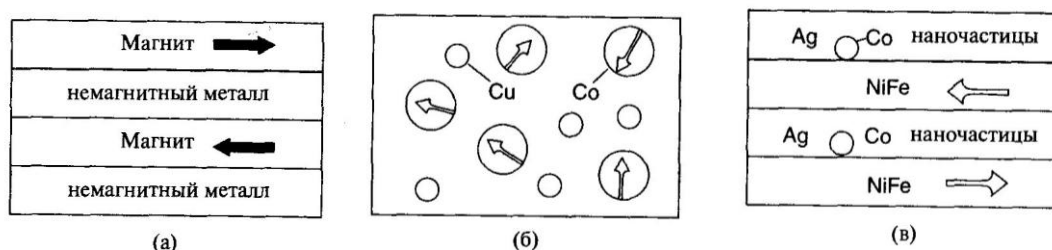


Рис. 1.56. Три структуры, в которых наблюдается гигантское магнитосопротивление.[1]

На рис. 1.56. показано: а) Чередующиеся слои немагнитного материала с ферромагнитными слоями; б) Случайно ориентированные ферромагнитные наночастицы кобальта (большие кружки в немагнитной медной матрице(маленькие кружки); в) Смешанная система, состоящая из серебряных слоев с наночастицами кобальта и магнитных слоев из сплава  $Ni-Fe$  с чередующимися направлениями намагниченности.

Материалы из однодоменных ферромагнитных частиц со случайной ориентировкой векторов намагниченности в немагнитной проводящей матрице обладают также ГМС. Рис. 1.56.б).

На рис. 1.57. приведена зависимость электрического сопротивления системы железо-хром от магнитного поля. На рис. 1.58. показана зависимость изменения магнетосопротивления от толщины магнитного слоя железа в постоянном магнитном поле.

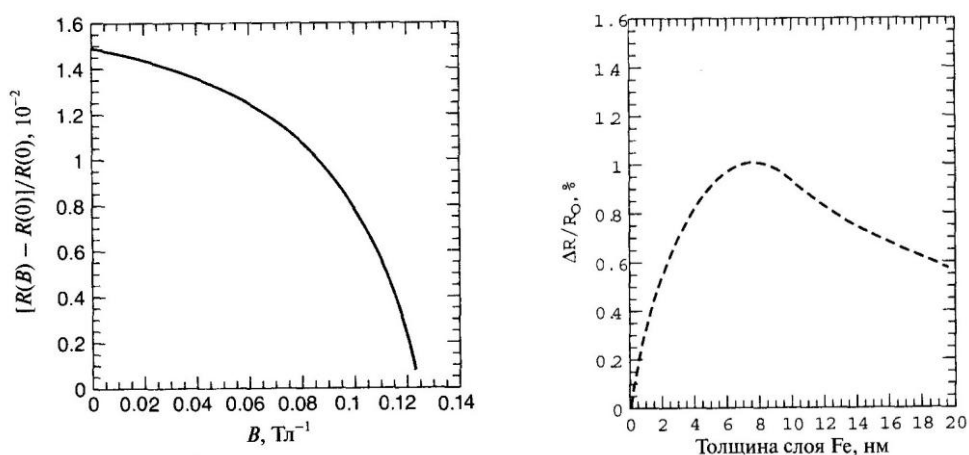


Рис. 1.57.слева. зависимость электрического сопротивления многослойной системы железо-хром от магнитного поля, приложенного параллельно поверхности слоев. [1]

Рис. 1.58.справа. Зависимость изменения магнетосопротивления  $\Delta R$  от толщины магнитного слоя железа в многослойной структуре  $Fe-Cr$  в постоянном магнитном поле.[1]

На рис. 1.59. показана зависимость магнетосопротивления тонкой пленки кобальта в медной матрице от внешнего магнитного поля. На рис. 1.60. показана кристаллическая структура  $LaMnO_3$  легированная кальцием, что приводит громадному магнитосопротивлению.

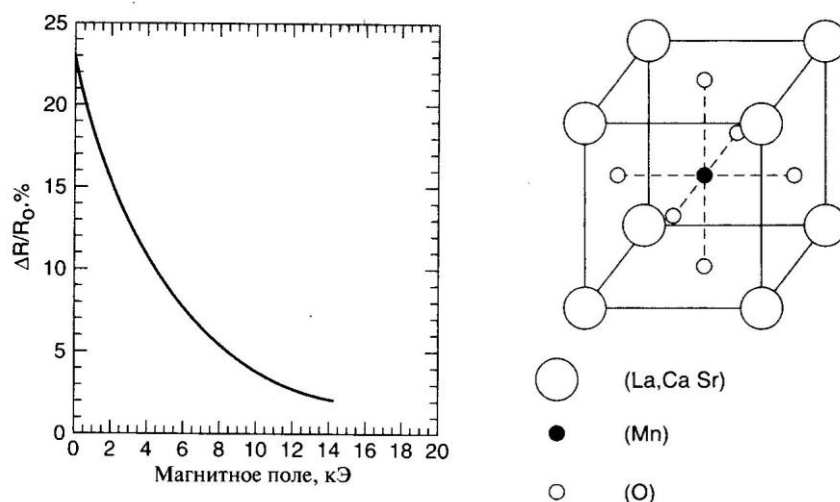


Рис. 1.59. Слева. Зависимость изменения магнетосопротивления от приложенного магнитного поля для тонкой пленки наночастиц кобальта в медной матрице.[1]

Рис. 1.60. Кристаллическая структура  $LaMnO_3$ , в которой при легировании Ca или стронцием, замещающих лантан, наблюдается колоссальное магнетосопротивление.[1]

Явление гигантского магнетосопротивления служит чувствительным детектором магнитного поля и служит основой для создания высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков.

### 1.4.3. Ферромагнитные жидкости

Ферромагнитные жидкости - это коллоиды, состоящие из магнитных частиц размером 10 нм покрытых поверхностно-активным веществом, для предотвращения их слипания, и взвешенных керосине или трансформаторном масле. Наночастицы представляют собой однодоменные магниты, ориентации магнитных моментов случайна, и полная намагниченность жидкости в целом равна нулю. При наложении магнитного поля магнитные моменты отдельных частиц выстраиваются в направлении поля и жидкость намагничивается. Обычно используют частицы магнетита  $Fe_3O_4$ . Феррожидкости - это суперпарамагнитные магнитомягкие материалы без гистерезиса см. рис. 1. 61.

При наложении магнитного поля параллельно поверхности стеклянной ячейки со слоем несколько микрон, магнитные частицы в жидкости собираются в иглообразные цепочки (см. рис. 1.62.)



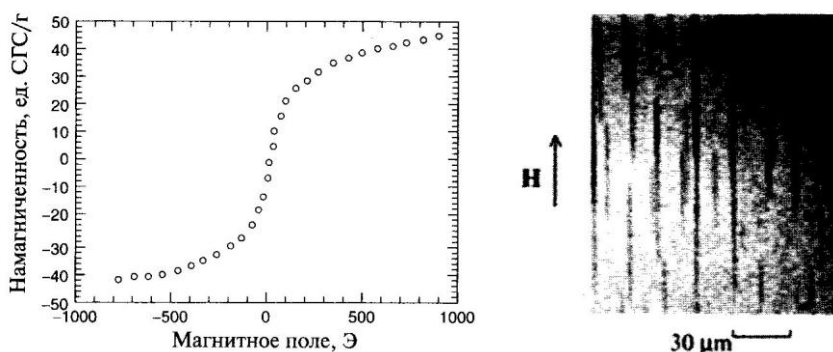


Рис. 1.61. слева: Кривая намагничивания ферромагнитной жидкости на основе наночастиц магнетита,  $Fe_3O_4$ , демонстрирует магнитомягкое поведение (отсутствие гистерезиса) [1]

Рис. 1.62.справа: Фотография цепочек магнитных наночастиц в пленке ферромагнитной жидкости при наложении параллельно пленке магнитного поля. Фото получено через микроскоп. [1]

При наложении магнитного поля перпендикулярно поверхности пленки цепочки магнитных наночастиц собираются в упорядоченную структуру. При увеличении напряженности поля после критического значения возникает гексагональная структура колечек. (см. рис. 1.63.)



Рис. 1.63. Изображение концов цепочек магнитных наночастиц в ферромагнитной жидкости в магнитном поле перпендикулярной пленке, полученное в оптическом микроскопе. [1]

Образование цепочек в феррожидкости делает её оптически анизотропной. Когда линейно поляризованный свет падает на пленку ферромагнитной жидкости находящуюся в магнитном поле, после выхода из пленки он превращается в эллиптически поляризованный свет (*эффект Коттона-Мутона*).

С помощью ферромагнитной жидкости можно создавать настраиваемые магнитным полем дифракционные решетки. Ферромагнитные жидкости используются как уплотнители между вращающимся валом и втулкой в виде постоянного цилиндрического магнита.

## 1.5. Самосборка и катализ. Поверхностные эффекты

### 1.5.1. Процесс самосборки. Монослои

Самосборка больших биомолекул из маленьких (аминокислот) имеет аналог в нанонауке. Используют самопроизвольную организацию малых молекул в большие, стабильные молекулярные комплексы или агрегаты. Атомы или молекулы осаждают на подложку с последующим самоупорядочением в заданную наноструктуру. Слабые обратимые взаимодействия между частями молекул позволяют получить равновесные структуры без централизованного управления процессом.

#### *Полупроводниковые островки*

*Гетероэпитаксия* - тип самосборки полупроводниковых островков. Он состоит в осаждении материала, образующего островок на подложке, состоящей из другого материала с близкой структурой и значением параметра решетки. Технология состоит из 1) процесса доставки атомов или молекул к поверхности подложки.

2) Адсорбции и диффузии по поверхности с образованием зародыша островка путем присоединения с другими атомами;

3) присоединение атомов или молекул к существующему островку;

4) десорбции с испарением лишних атомов в окружающее пространство.

Существует критический размер, при котором островки становятся устойчивыми и больше не испытывают существенного испарения. В стадии слияния существующие островки объединяются с образованием больших кластеров.

Самособранный *монослой* – модельная система готовится на различных металлических и неорганических подложках. Самособранные монослои и мультислои готовят на металлических и неорганических подложках, на *Ag, Au, Cu, Ge, Pt, Si, GaAs, SiO<sub>2</sub>* и других материалах. Слои образуются при помощи связующих молекул или лигандов: *алкантиолов RHC*, *сульфидов RSR'*, *дисульфидов RSSR'*, кислот *RCOOH* и *силоксанов RSiOR<sub>3</sub>*. Здесь символы *R R'* обозначают органические молекулярные группы, присоединяющиеся к радикалу тиола - *SH* или кислотному радикалу - *COOH*. Связывание с поверхностью для тиолов, сульфидов и дисульфидов

осуществляется с помощью атомов серы. На золотой подложке образуется объект  $RS-Au$ .

Иллюстрация самосборки монослоя  $n$ -алкантиола показана на рис. 1.64. Концевой атом золота находится в выемке между тремя плотноупакованными атомами золота. Концевые метиловые группы помечены значком  $X$ . Молекулы алкантиола  $RS-$ , связанные между собой слабыми силами Ван дер Вальса с энергией 1,75 ккал/моль располагаются под углом 30 градусов к поверхности золотого слоя.

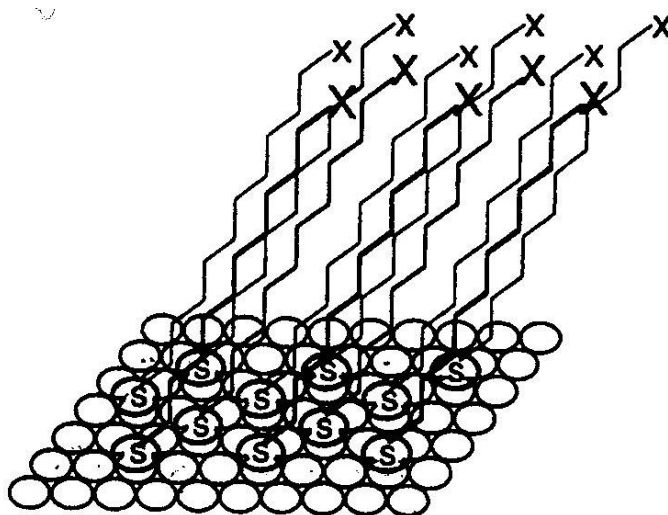


Рис. 1.64. Иллюстрация самосборки монослоя  $n$ -алкантиолатата на золоте. Концевой атом серы находится в выемке между тремя плотноупакованными атомами золота. Концевые метильные группы помечены значком  $X$ . [1].

### 1.5.2. Поверхностные эффекты

Поверхность твердого тела – это особый мир, отличный от объема тела. Здесь проявляются свойства вещества одновременно в трех фазах – твердой, жидкой и газообразной. Свойства поверхности определяют многие характеристики нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.

#### *Площадь поверхности наночастиц*

Для кубической наночастицы со структурой алмаза с размером ребра 2,83 нм, полное количество атомов 1165 шт, на поверхности 300 шт, процент на атомов на поверхности к полному числу 25,8 %. С ребром 5,65 нм, полное число атомов 8630 шт, на поверхности 1200 шт, процент атомов на поверхности 13,9%. Далее процент уменьшается с ростом ребра. Количество атомов на поверхности кубической частицы со структурой алмаза показано в табл.1.2.[1].

Табл.1.2.

$n$	Размер* ) $n \alpha$ (нм)	Полное кол-во атомов $N_v$	Кол-во атомов на поверх-ти $N_s$	Процент атомов на поверх-ти $N_s/N_v$
2	1,13	94	48	51,1

3	1,70	279	108	38,7
4	2,26	620	192	31,0
6	3,39	1962	432	22,0
10	5,65	8630	1200	13,9
15	8,48	$2,84 \cdot 10^4$	2700	9,5
25	14,1	$1,29 \cdot 10^5$	7500	5,8
50	28,3	$1,02 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^4$	2,9
100	56,5	$8,06 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	1,5

\*) Приведены значения для  $GaAs(\alpha = 0,565 \text{ нм})$ .

Многие свойства материалов, состоящих из нанометровых зерен, сильно зависят от их удельной поверхности. Удельная поверхность катализатора указывается в единицах квадратных метров деленных на грамм и обозначается буквой  $S = \frac{A}{\rho V}$ , где  $A$  - площадь поверхности,  $\rho$  - плотность материала. Типичное значение  $S$  составляет  $100 \div 400 \text{ м}^2 / \text{г}$  для коммерческих катализаторов. При деформации сферы до диска с тем же объемом площадь поверхности увеличивается.

#### *Свойства атомов и молекул на поверхности*

Структурные и электронные свойства атомов и молекул входящие в состав поверхности или адсорбированные на поверхности описываются квантовомеханическим *методом молекулярных орбиталей*. Молекулярные орбитали получают путем линейных комбинаций (ЛК) атомных орбиталей (АО), так называемый метод ЛКАО-МО.

*Орбитали* – это решения уравнения стационарного Шредингера  $\hat{H}\psi = E\psi$ , где  $\hat{H}$  - оператор энергии (гамильтониан),  $E$  - энергия орбиталей  $\psi$  - атомные или молекулярные орбитали. В одноэлектронном приближении орбитали ищутся в виде функций

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi),$$

где  $R_{n,l}(r)$  - радиальные функции,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  - сферические функции. Квантовому орбитальному числу  $l = 1, 2, 3, \dots$  соответствуют  $s-, p-, d-$  орбитали соответственно. Вид этих орбиталей различен и характеризует распределение электронной плотности. Таким образом, метод позволяет рассчитать электронную плотность молекулы или кластера.

В качестве примера приведено образование молекулярные орбитали комплекса переходного металла путем комбинации атомных орбиталей металла и молекулярных орбиталей лигандов (см. рис. 1.65). В случае поверхности твердого тела или кластера орбитали могут выступать за границы объекта и

осуществлять связывание. На больших расстояниях существует только отталкивание, которое растет с приближением молекулы к поверхности. Этому соответствует разрыхляющая орбиталь. Однако когда энергия разрыхляющей орбитали достигает уровня энергии Ферми, электроны переходят на вакансии в зонах металла. В результате отталкивание сменяется притяжением и образуется связывающая орбиталь.

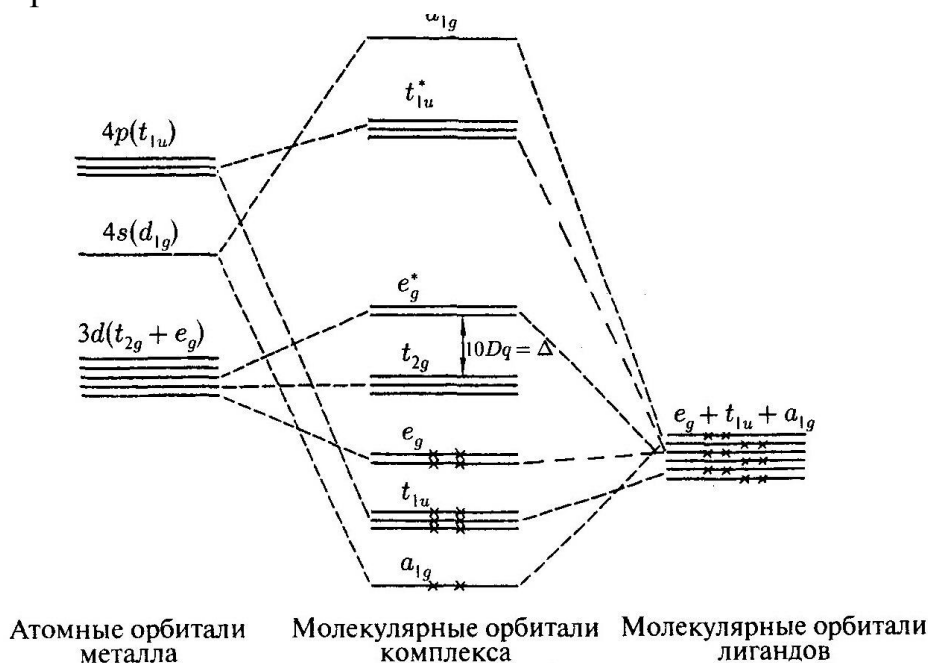
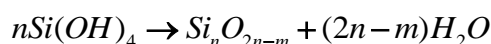


Рис. 1.65. Схема образования орбиталей в октаэдрическом комплексе иона переходного металла четвертого периода без учета ( $\pi$ -связей). Крестиками указано размещение 12 электронов лигандов на молекулярных орбиталях комплекса. [2]

На поверхности монокристалла атомы образуют уменьшенное число связей, их энергия связи, уменьшается по сравнению с атомами массива. Более распространен вид поверхности связанной с высокопористыми и высокодисперсными системами. Это оксиды, силикагели, аэросил, оксид алюминия, цеолиты.

*Силикагель* - гидратированный аморфный кремнезем формы ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ), который может быть подвергнут превращениям



После процесса поликонденсации образуются наночастицы коллоидных размеров сферической формы  $\square$  2–20 нм.

При высушивании гидрогеля кремниевой кислоты структурная сетка между частицами  $Si$  сохраняется. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. На рис. 1.66. показано структурное изображение тонкопористых и крупнопористых силикагелей.

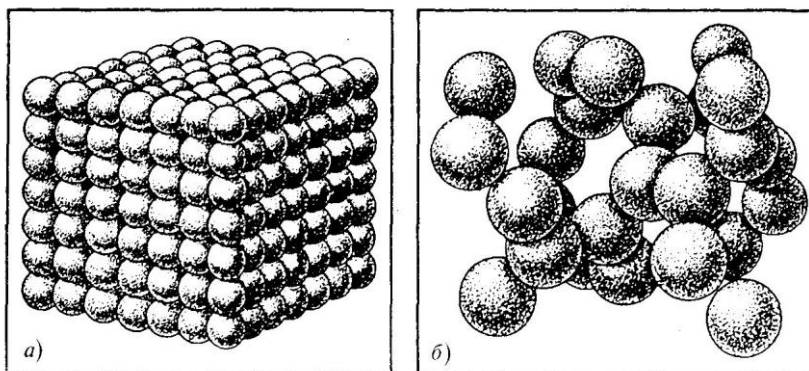


Рис. 1.66. а) Структурное изображение тонкопористых, и б) - крупнопористых силикагелей [2].

Поверхность силикагеля покрыта изолированными *силанольными*  $-Si-OH$ , двойными силанольным и  $-Si=(OH)_2$  группами с концентрацией  $OH$  1,7-12 мкмоль/м<sup>2</sup> или 1-7,2 групп  $OH$  на 1 нм<sup>2</sup>. Поверхность силикагеля модифицируется и может обладать как гидрофобными, так и гидрофильными свойствами.

Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия – тригидратов и моногидратов. Различают следующие типы оксидов алюминия:

1. Низкотемпературные оксиды ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ) с  $0 < n < 0,6$ , которые получают при температурах не выше 600 °С, в виде  $\gamma$ -,  $\rho$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -модификаций.

2. Безводные высокотемпературные оксиды алюминия получают при температуре 900-1000 °С в виде  $\delta$ -,  $\chi$ -,  $\theta$ -модификаций.

3. Корунд ( $\alpha Al_2O_3$ ) образуется при температурах, начиная с 1000 °С.

$\gamma Al_2O_3$  обладает дефектной шпинельной структурой, которая стабилизирована небольшим количеством молекул воды. Первичные нанокристаллиты размером 3-8 нм упакованы так, что поры образуют щелевую или бутылочную форму.

Поверхность оксидов алюминия гидроксильрована и легко модифицируется ионами металлов. Это играет важную роль в оптике, электронике, магнитных свойствах, и при адсорбции и катализе.

*Цеолиты* - это алюмосиликаты, в которых для компенсации отрицательного заряда, возникающего при замещении иона  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  вводят щелочные металлы или водород. Это регулярные пористые структуры, заполненные в обычных условиях водой. При нагревании вода выделяется, цеолиты «кипят». Общая химическая формула цеолитов  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot 4H_2O$ , где  $Me$  - металл или водород,  $n$  - валентность.

Цеолиты встречаются в природе в виде минералов шабазита, фожазита, морденита или синтезируются при нагреве в вакууме силикатов или алюминатов щелочных металлов. Алюмосиликатные тетраэдры  $AlO_4$  цеолитов

образуют ажурные структуры, состоящие из содалитовых ячеек и кубооктаэдров, образующих большие и малые полости. См. рис. 1.67.

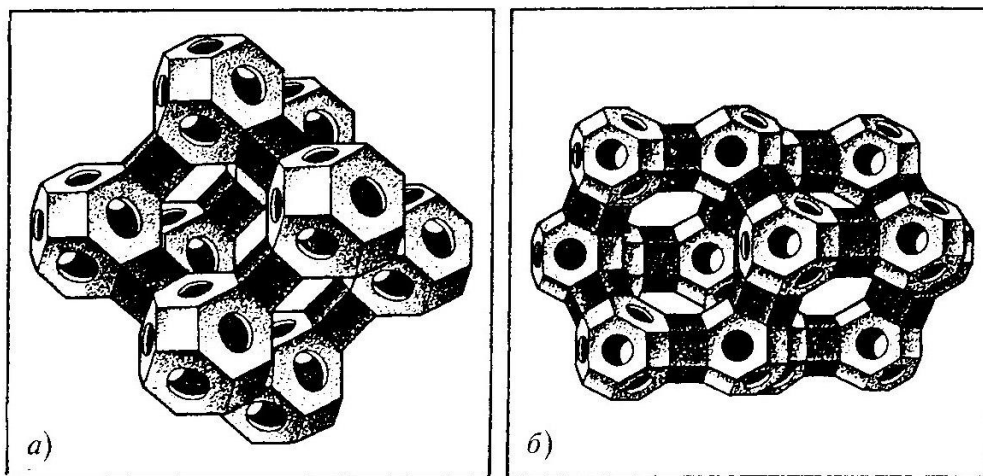


Рис. 1.67. Структурные изображения цеолитов А (а) и Х (б).[2]

#### *Примесные атомы на поверхности.*

Примесные атомы на поверхности могут изменять симметрию координации и координационного числа и собираться в нанокластеры.

Ионы никеля  $Ni$  на поверхности окиси магния  $MgO$ . Часть ионов на поверхности в тетраэдрическом окружении и часть в виде  $Ni^{3+}$  в соединении с гидроксильными  $OH^-$ .

Ионы хрома  $Cr$  на поверхности окиси алюминия  $Al_2O_3$ . Ионы  $Cr^{5+}$  существуют в виде координационно укороченной пирамиды  $Cr^{5+}O_5^-$  для концентраций 1-5 % хрома и вакуумирования при 300 °С. В интервале концентраций 5-10% существуют димеры типа  $Cr^{3+}-O-Cr^{3+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации ведет к образованию оксидных кластеров хрома.

Ионы молибдена  $Mo$  на поверхности окиси алюминия  $Al_2O_3$  и окиси магния  $MgO$ . Ионы  $Mo$  могут находиться на поверхности этих окислов в виде ионов  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ .

При низких концентрациях <6% ионы  $Mo^{6+}$  образуют тетраэдрическую координацию в виде  $(MoO_4)^{3-}$ . При увеличении концентрации образуются вначале ионы  $Mo^{6+}$  в октаэдрической координации, а затем кластеры  $MoO_3$ . Восстановление  $Mo^{6+}$  ведет к образованию кластеров  $MoO_x/MgO$  включающих 50-100 ионов  $Mo^{5+}$ . Для поверхности  $MgO$  размер кластера  $MoO_3$  определялся размерами нанограней микрочастиц  $MgO$  20-25 нм.

Ионы титана  $Ti^{3+}$  на поверхности  $TiO_2$ . При восстановлении поверхности рутила  $TiO_2$  появляются ионы  $Ti^{3+}$ , наблюдаемые с помощью электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР). Увеличение концентрации ионов ведет сначала к увеличению числа кластеров, а затем к росту размеров самих кластеров.

Атомы кобальта  $Co$  на поверхности вольфрама  $W$ . Ограничение числа атомных связей на поверхности приводит к повышению их подвижности. Характеристикой является среднеквадратичное смещение атомов  $\langle u^2 \rangle$ , определяемое с помощью мёссбауэровской спектроскопии.  $\langle u^2 \rangle$  на поверхности вольфрама возрастает по сравнению с внутренними атомами в 2,5 раза. Среднеквадратичная амплитуда атомов  $Co$  перпендикулярно поверхности, почти вдвое превышает эту величину вдоль поверхности.

### 1.5.3. Электронные свойства поверхности металлов и оксидов металлов

Свойства поверхности распространяются вглубь твердого тела на десятки нанометров. Для характеристики этих свойств используются электронные зоны, валентные зоны, зоны проводимости, фононные и магнитные возбуждения. Поверхностные состояния имеют энергии отличные от массивных твердых тел.

В кристаллическом поле или поле лигандов пониженной симметрии для поверхности оксидов переходных металлов вырождение  $d$ -уровней снимается. Их энергия становится ниже вырожденных  $d$ -электронов массивного оксида. Таким образом, поверхностный донорный уровень находится ниже дна зоны проводимости, а поверхностный акцепторный уровень выше потолка валентной зоны, т.е. поверхностные уровни, лежат в запрещенной зоне. Энергия поверхностных уровней  $\Delta E_s$  (расстояние от пониженного поверхностного одноэлектронного уровня до дна зоны проводимости) оценивается по формуле

$$\Delta E_s = (1 - \beta) E_g / 2,$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $\beta = \frac{\Gamma - \mu}{1 - \mu} \approx \Gamma$ ,  $\Gamma = M_s / M_v$  - отношение поверхностной константы Маделунга к объемной константе Маделунга  $M_v$ ;  $\mu = (I - A) 2z M_v e, I$  - потенциал ионизации металла,  $A$  - сродство к электрону неметалла,  $z$  - валентность,  $e$  - заряд электрона.

Большинство оксидов и сульфидов металлов являются полупроводниками. Электронная проводимость полупроводников имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_a}{kT} \right\},$$

где  $E_a$  - энергия активации электропроводности.

Характер зависимости энергии активации  $E_a$  оксидов и сульфидов металлов подобен зависимости энергии связи  $Q$  кислорода с поверхностью металлов. Это отражает тенденцию переноса закономерности построения молекулярных



орбиталей для отдельных ионов на организацию уровней для поверхностных слоев оксидов металлов. Минимумы  $E_a$  и  $Q$  наблюдаются для  $d^3$  и  $d^7$  конфигураций, а максимумы для  $d^0, d^5, d^{10}$  конфигураций.

Максимум плотности электронных поверхностных состояний в металлах почти во всех случаях наблюдается ниже уровня Ферми. Для вольфрама методом спектроскопии электронного проектора наблюдались незаполненные локализованные состояния на поверхности вольфрама до 4 эВ выше уровня Ферми.

#### 1.5.4. Магнитные свойства поверхности металлов и оксидов металлов

Металлы, обладающие магнитным упорядочением, относятся к металлам, атомы которых обладают  $3d$  и  $4f$  электронными конфигурациями. Для переходных  $3d$  - металлов характерны узкие энергетические зоны и наличие некомпенсированных атомных моментов. Никель, кобальт и железо обладают замкнутыми электронными оболочками  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$ . Это соответствует нулевым магнитным моментам этих оболочек. Магнитные моменты дают только незаполненные  $3d$ - и  $4s$ - уровни. Все состояния до уровня Ферми заполнены, то десять электронов  $3d + 4s$  никеля заполняют почти всю  $3d$  - зону и часть  $4s$  - зоны.  $d$  - зона очень узкая, плотность электронных состояний на границе энергии Ферми велика.

Рассмотрим магнитную пленку окиси железа на поверхности металлического железа. Нанокластеры железа 12-26 нм получались аэрозольным методом, затем окислялись на воздухе. Толщина оксида железа на поверхности варьировалась за счет изменения температуры окисления 150 - 200°C и времени выдержки на воздухе 1-1,5 ч. Оксидный слой гамма – оксида железа толщиной 1-2 нм уже обладает магнитным упорядочением. Однако эффективное магнитное поле меньше, чем в массивном  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 1.5.5. Адсорбция и катализ

*Адсорбция* – явление поглощения газов, паров или жидкостей поверхностным слоем твердого тела или жидкости. Адсорбция атомов и молекул определяет основные свойства поверхности. Если считать, что монослой поверхности состоит из  $10^{15} \text{ ат} / \text{см}^2$ , то монослой адсорбированных молекул создается практически мгновенно.

В процессе физической адсорбции молекулы связываются с поверхностью силами Ван дер-Ваальса (теплота адсорбции  $0,1-1 \text{ КДж} / \text{моль}$ ). Если адсорбция сопровождается химической реакцией поглощаемого вещества с поглотителем (адсорбентом), тогда она называется *хемосорбцией*. При химической

адсорбции - связь осуществляется силами химического взаимодействия (теплота хемосорбции  $1 \div 10$  КДж / моль).

*Катализом* называется явление увеличения скорости химической реакции, посредством добавления вещества, называемого катализатором, которое не расходуется в реакции. *Гомогенные* катализаторы находятся в той же газовой или жидкой фазе, что и реагенты. Гетерогенные катализаторы находятся в фазе отличной от реагентов и отделены от них фазовой границей. *Гетерогенный* катализ происходит с участием поверхности твердого тела. Поверхность снижает потенциальный барьер реакции. Реагенты должны хорошо сорбироваться, а продукты реакции удаляться с поверхности.

Твердые катализаторы это оксиды кремния  $SiO_2$  или алюминия  $\gamma-Al_2O_3$  оксид титана  $TiO_2$  обладающие пористой или губчатой поверхностью. Поверхность катализатора покрыта каталитически активным материалом, типа платина или насыщена кислотными центрами. Активным компонентом гетерогенного катализатора может быть ион переходного элемента.

Некоторые оксиды металлов могут быть катализаторами сами или в нанесенном на подложку виде ( $NiO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_3O_4$ ). Подготовка катализаторов к использованию включает их прокаливание при температуре несколько сотен градусов Цельсия.

Для некоторых реакций каталитическая активность возникает из-за присутствия кислотных центров на поверхности. *Кислотный поверхностный центр Льюиса* – акцепторный. Он принимает электронную пару с участием адсорбента, что приводит к уменьшению энергии системы.

*Кислотный поверхностный центр Бернстеда* - донор протонов. Кислотность центра Бернстеда на поверхности сдвигает вправо реакцию  $H^+ + B = BH^+$ , где  $B$  - молекула основания,  $BH^+$  - кислота сопряженная молекуле основания,  $H^+$  - протон для центра Бернстеда (см. рис. 1.68).

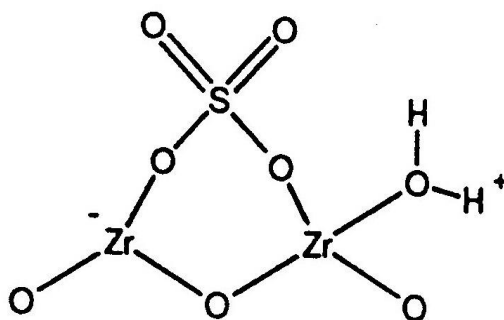


Рис. 1.68. Сульфатная группа на поверхности циркониево-сульфатного катализатора, создающая кислотный центр Льюиса  $Zr^-$  (слева) и кислотный центр Бренстеда  $H^+$  (справа).

[1]

Поверхность снижает потенциальный барьер реакции. Реагенты должны хорошо сорбироваться, а продукты реакции удаляться с поверхности.

Катализаторы в нанонауке используются при получении квантовых точек, нанотрубок и других наноструктур. Некоторые наноструктуры сами являются катализаторами для некоторых химических реакций. Большинство коммерческих катализаторов имеет пористую структуру с площадью поверхности несколько сотен м<sup>2</sup>/грамм.

Катализ на кластерах переходных металлов идет легче, чем на изолированных атомах. Это связано с тем, что

1. Окислительно-восстановительным процессам способствует многоточечная адсорбция.

2. В окислительно-восстановительные реакции вовлекается несколько электронов, участие нескольких атомов металла ускоряет катализ.

3. В кластерах происходит начало объединения электронных атомных уровней в будущие зоны твердого тела. Расстояние между уровнями уменьшаются, вероятность электронных переходов, стимулирующих катализ, возрастает.

### 1.5.6. Термодинамический подход к поверхности

*Свободная энергия Гиббса*

$$G = U - TS + PV .$$

Критерием для самопроизвольного протекающего процесса при постоянном давлении и температуре служит уменьшение  $G$  т.е.  $\Delta G < 0$ .

*Энергия Гельмгольца* используется для процессов при постоянном объеме и температуре

$$F = U - TS .$$

Если процессы идут в конденсированной фазе или постоянном объеме, то

$$\Delta G = \Delta F .$$

*Химический потенциал* компонента системы характеризует изменение свободной энергии системы при добавлении этого компонента к при постоянных давлении, температуре и количестве других веществ

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T} , \text{ или аналогично, } \mu_i = \left( \frac{dF}{dn_i} \right)_{V,T}$$

Появление поверхности или поверхностей раздела ведет к увеличению энергии системы.

*Поверхностное натяжение* - определяется как обратимая работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на единичную площадь

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P, T, n_i} .$$

Дифференциал свободной энергии Гиббса следующий

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i .$$

Поверхностное натяжение для твердых тел определяется как обратимая работа по созданию новой поверхности путем добавления новых атомов на поверхность. Распределение нескольких сортов атомов на границе определяется суммарным понижением свободной энергии и характеризуется сильным влиянием малых количеств веществ с низким поверхностным натяжением. Эти вещества концентрируются в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение. Кислород и сера могут понизить поверхностное натяжение жидкого железа от 1,84 н/м до 1,2 н/м при добавлении всего 0,05 %. То же справедливо для поверхностей твердых металлов, карбидов и нитридов. Поверхностная энергия для твердых веществ может превышать поверхностную энергию для жидкого состояния на 15 ÷ 25 % .

## 1.6. Биологические наноструктуры

### 1.6.1. Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры

Органические молекулы, организованные в сложные иерархические структуры, имеют большое значение для материаловедения.

Наноструктуры, состоящие из строительных блоков в виде молекул, наиболее распространены. Они относятся к мономерным, олигомерным или полимерным структурам. См рис. 1.69.

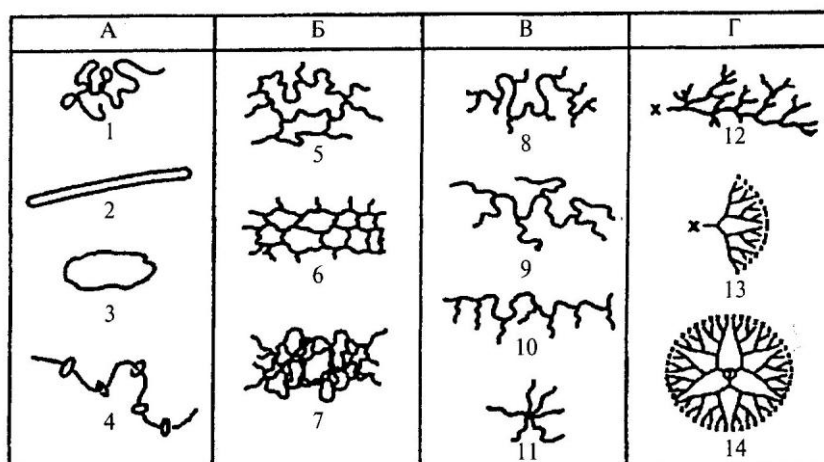


Рис. 1.69. Молекулярные блоки для макромолекулярных наноструктур.

*А* –линейные полимеры: 1-гибкий клубок, 2-твердый стержень, 3-цикл, 4-полиротаксан;  
*Б*- сшитые полимеры: 5-слабосшитый, 6-плотносшитый, 7-взаимнопроникающие сетки,

*B-разветвленные полимеры:* 8-произвольно разветвленный (короткие цепи), 9-произвольно разветвленный (длинные цепи) 10-гребнеобразный упорядоченно разветвленный, 11-звздообразный упорядоченно разветвленный;

*G-дендритные полимеры:* 12 произвольно сверх разветвленный, 13-контролируемо разветвленный, 14-упорядоченный дендрон и дендример.[2]

*Супрамолекулярные (комплексные)* наноструктуры представляют собой следующую за полимерами область наноматериалов, которая основана на молекулярном взаимодействии отдельных блоков за счет водородных, ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Такие наноструктуры позволяют целенаправленно изменять молекулярные взаимодействия и синтезировать супрамолекулярные структуры за счет самосборки мономерных компонентов. На рис. 1.70, где представлены различные супрамолекулярные структуры, основанные на принципе молекулярного распознавания и самосборки.

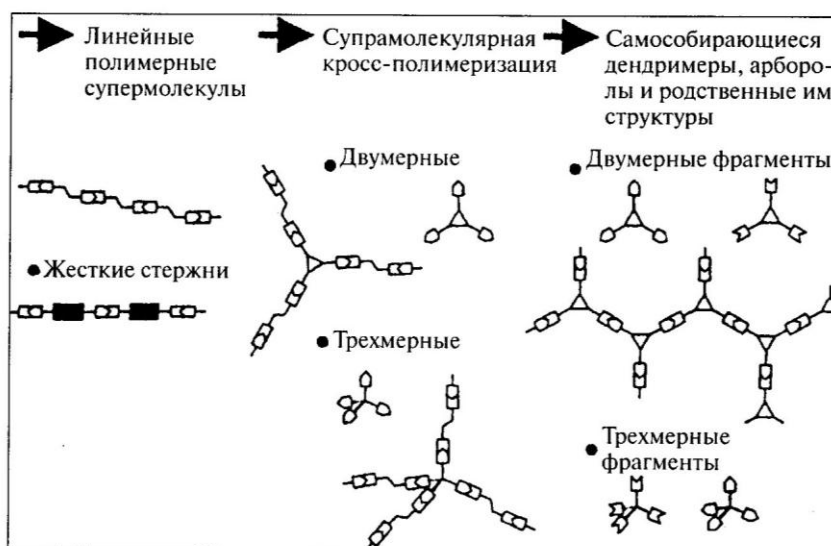


Рис. 1.70. Схемы супрамолекулярных структур, на основе принципа молекулярного распознавания и самосборки.[2]

Следующей по сложности являются наноструктуры на основе полимера, включающего нанопоры и кластеры катализатора. Поры в полимере включают мономер, который может полимеризоваться при окислении в присутствии катализатора. Когда возникают трещины в материале, распространение трещины внутрь материала приводит к разгерметизации поры. Мономер, содержащийся в поре под действием катализатора полимеризуется. Это приводит к самозалечиванию трещины. см. рис. 1.71. Такую наноструктуру можно рассматривать как умный (интеллектуальный) материал, который меняет свою структуру, подстраиваясь под изменяющиеся условия.

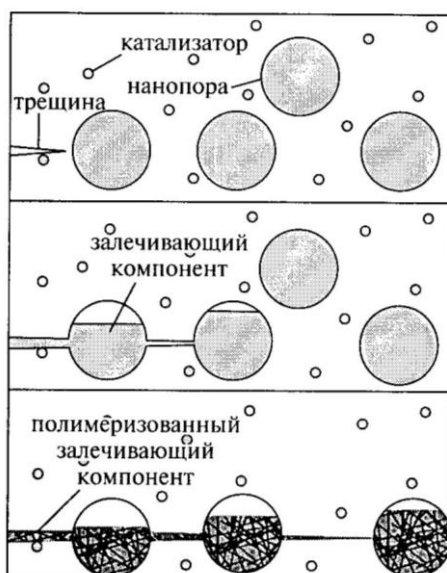


Рис. 1.71. Полимерный нанокомпозит, включающий нанопоры и кластеры катализатора самопроизвольно залечивает трещины в себе.[2]

В случае полимеров могут образовываться нанокристаллиты с размерами  $10 \div 20$  нм. Полностью выпрямленная макромолекула полимера с молекулярным весом 50 000 а.е.м. имеет длину около 450 нм. Одна и та же макромолекула проходит через ряд кристаллитов и аморфных областей. Жесткие макромолекулы должны кристаллизоваться в выпрямленной конформации с образованием кристаллитов с выпрямленными цепями. Гибкие макромолекулы складываются и возвращаются в один и тот же кристаллит со сложенными цепями. См. рис. 1.72.

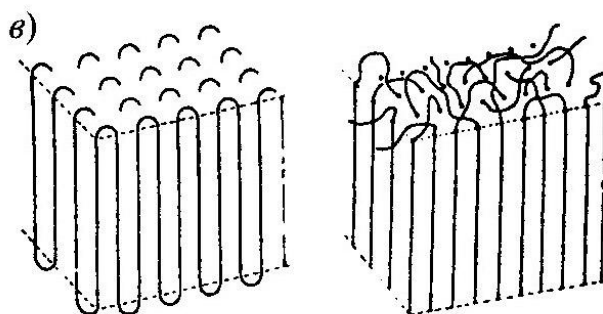


Рис. 1.72.в. Схема построения кристаллитов с гибкими и жесткими цепями.[2]

К композитным полимерным материалам относят материалы, содержащие композитные нанокластеры с переменным составом на микроскопическом уровне, полученные на основе золь-гель технологии. Оксополимеры, полученные золь-гель технологией, обладают пористой структурной сеткой с размером пор 1-10 нм. Эффективным способом получения гибридных нанокомпозитов являются методы, в которых происходит одновременное формирование органической и неорганической сеток. На рис показано

формирование неорганического кластера оксида кремния в полимерной матрице полиэфирсульфона, и схема возможной гибридной организации неорганического кластера в полимерной сетке. См.рис. 1.73.

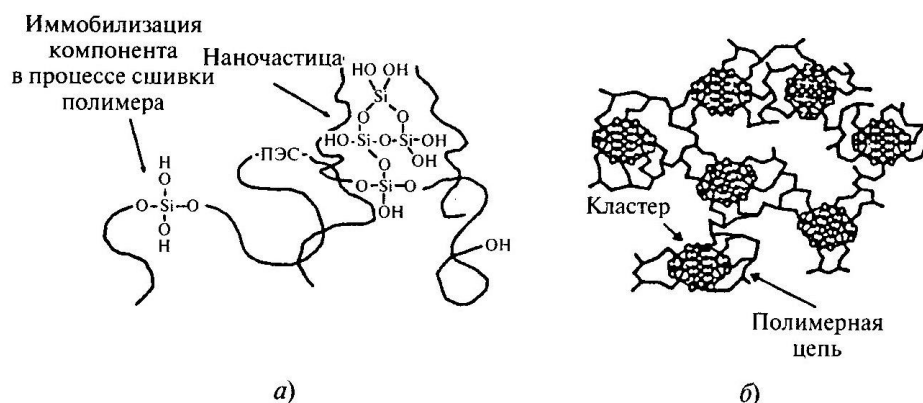


Рис. 1.73. а) Иммунизация неорганического кластера в полимерной матрице. ПЭС-полиэфирсульфон. б) схема структуры гибридного полимер-неорганического материала.[2]

### *Размеры строительных блоков и наноструктуры.*

В таблице 1.3 приведен список молекулярных масс и характерные размеры биологических наночастиц по возрастанию.

Табл.1.3. [1]

Тип	Вещество	М г/моль	Размер d нм
аминокислоты	Глицин	75	0,42
	Триптофан	246	0,67
Нуклеотиды	Цитозин фосфат	309	0,81
	Гуанин фосфат	361	0,86
	Хлорофилл растений	720	1,1
Белки	Инсулин	6000	2.2
	Гемоглабин	68000	7,0
Вирусы	Вирус гриппа		60
	Бактериофаг T <sub>2</sub>		140

### **1.6.2. Биополимеры. Белки. ДНК-дублированная нанопроволока**

*Белки* представляют собой биополимеры, состоящие из полипептидных цепей, построенные из 20 типов аминокислотных остатков. Полипептидные цепи образуются из аминокислот путем установления пептидных связей между аминокислотами. Гидроксильная группа ( $-OH$ ) карбоксильной группы одной аминокислоты связывается с атомом водорода  $H$  аминогруппы следующей аминокислоты с установлением  $C-N$  пептидной связи и освобождением молекулы воды. На рис. 1.75. показано образование трипептидной молекулы.

Аминокислотными остатками называют аминокислоты, включенные в полипептидные цепи, в отличие от свободных аминокислот.

На рис. 1.74. представлена структура шести аминокислот от самой маленькой, глицин, до самой большой, триптофан.

Название	Обозначение	$M_{\text{гр}}$ , г/моль; размер, нм	РНК-слова (кодоны)	Структура
Глицин	Gly	75.07 Da 0.42 нм	GGU GGA GGC GGG	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
Аланин	Ala	89.09 Da 0.47 нм*	GCU GCA GCC GCG	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Валин	Val	117.12 Da 0.54 нм	GUU GUA GUC GUG	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{—C—C—COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$
Треонин	Thr	119.12 Da 0.54 нм	ACU ACA ACC ACG	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{—C—C—COOH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
Глутамат (Глутаминовая кислота)	GluN	147.13 Da 0.70 нм	GAA GAG	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C—COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Триптофан	Try	246.27 Da 0.90 нм	UGG	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2\text{—C—COOH} \\ // \quad // \quad // \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad \backslash \quad \backslash \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \quad \text{H} \end{array}$

Рис. 1.74. Основные характеристики шести аминокислот. [1]

На рис.1.75. продемонстрирован способ соединения аминокислот в цепочки. Для формирования пептидной связи гидроксил ( $-\text{OH}$ ) карбоксильной группы одной аминокислоты связывается с атомом водорода  $\text{H}$  аминогруппы следующей аминокислоты с установлением  $\text{C—N}$  пептидной связи и освобождением молекулы воды.



Рис. 1.75. Вверху показаны три отдельные аминокислоты до связывания. [1]



Внизу показано образование трипептидной цепи путем установления пептидных связей между тремя аминокислотами.

Выделяется четыре уровня структурной организации белка (см. рис.1.76.)

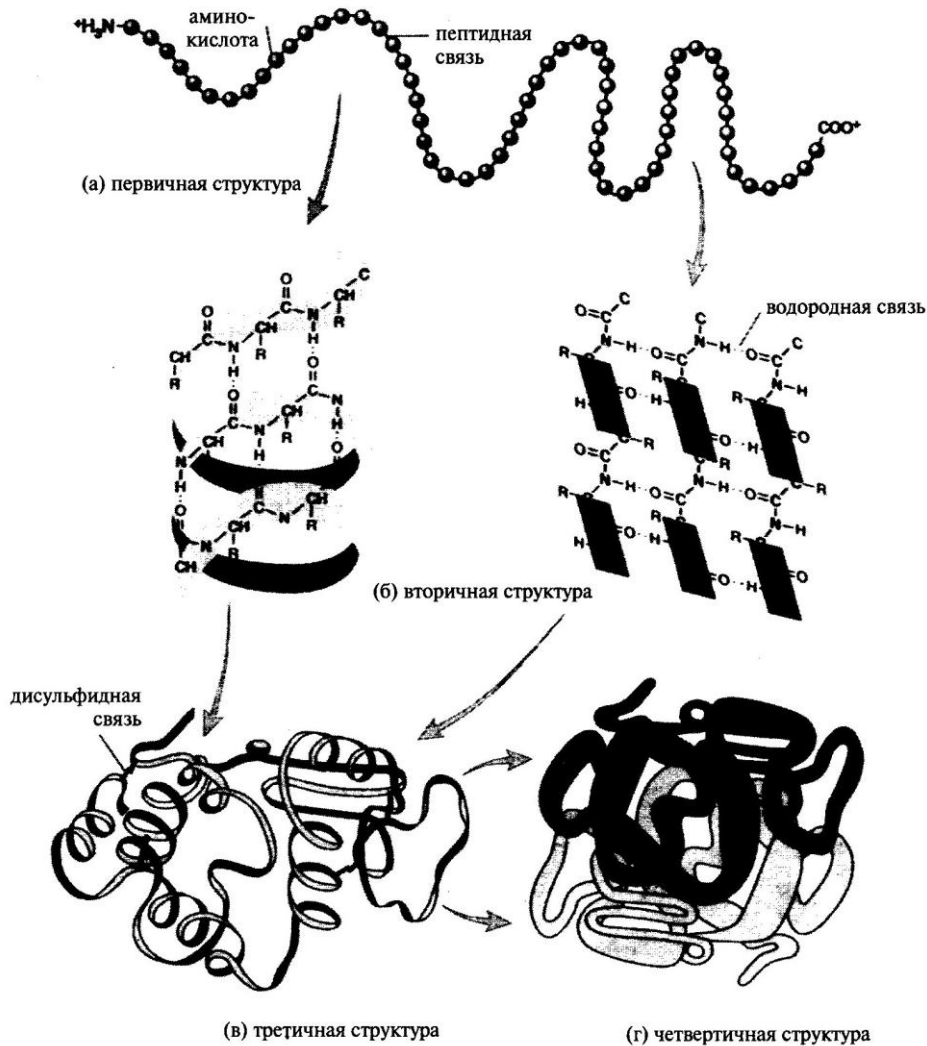


Рис.1.76. Четыре уровня структуры белка. а) первичная структура вытянутого полипептида. б) 2-я структура  $\alpha$ -спирали (слева) и  $\beta$ -листа (справа). в) 3-я структура поддерживается дисульфидными связями ( $-S-S-$ ); г) 4-я структура образованная двумя полипептидами.[1]

*Первичная структура* вытянутая полипептидная цепь, состоящая из аминокислотных остатков.

*Вторичная структура* определяется пространственной укладкой атомов, что приводит к сворачиванию цепи в виде  $\alpha$  - спирали или укладыванию в  $\beta$  - листы (наноленки), которые удерживаются водородными связями.

*Третичная структура* соответствует пространственной укладке вторичной структуры в глобулу (клубок) с размерами от нескольких единиц до десятков нанометров. Другие белки имеют фибриллярную (продолговатую) форму. Эта структура поддерживается дисульфидными связями.

*Четвертичная структура* включает образования, состоящие из глобул или отдельных белковых доменов.

Белки включают активные центры, обеспечивающие ту или иную функцию белка, например ферментативную или транспортную. Эти активные центры состоят из аминокислотных остатков или простатических групп с участием атомов металла.

Пример Белок гемоглобина с молекулярной массой  $M = 64000$  состоит из 4-х полипептидов образующих четвертичную структуру, имеет размер 3нм. Каждый полипептид содержит последовательность около 300 аминокислот и *гем-молекулу* ( $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ ). Атом железа в геме связывает и освобождает молекулу кислорода  $O_2$ , что сопровождается изменением электронного состояния атома и изменением конформации самого белка. Красное кровяное тело (эритроцит) содержит около 250 млн. молекул гемоглобина, и переносит около миллиарда молекул кислорода.

Следующий класс биополимеров - полинуклеотиды (нуклеиновые кислоты), молекулярная масса которых достигает,  $M = 10^6 \div 10^7$  а.е.м. Различают дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК) и рибонуклеиновую кислоту (РНК). Нуклеотид более сложен, чем аминокислота. Он содержит пятичленное дезоксирибозное кольцо сахара в центре, фосфатную группу ( $-PO_4H_2$ ), прикрепленную с одной стороны кольца, и основание нуклеиновой кислоты, прикрепленное с другой стороны. Первичная структура полинуклеотидов представляет регулярную линейную цепь. Вторичной структурой ДНК является комплекс двух полинуклеотидных цепей связанных кислотно-фосфатными и сахарозными группами соседних полинуклеотидов. Каждая из двух цепей образует спираль, закрученную вправо относительно общей оси, так что углерод-фосфатные цепи составляют периферию молекулы. Азотистые основания направлены внутрь приблизительно под прямым углом к оси (двойная спираль Уотсона-Крика). Против каждого остатка аденина (А) в одной цепи находится остаток тимина (Т) в другой цепи. Против каждого остатка гуанина (Г) находится остаток цитозина (Ц). Комплементарные пары оснований Ц-Г и Т-А располагаются между нитями основы и связываются водородными связями. Слабость этих водородных связей позволяет спирали легко разделяться на две нити с целью транскрипции (образования РНК) или репликации (дублирования себя). Толщина отдельной нити составляет 0,34 нм, диаметр двойной спирали около 2 нм, шаг спирали равен 3.4 нм. Один период спирали содержит 10 нуклеотидных пар. Двойная спираль не образует самоорганизующихся глобул подобно белку. Молекулу ДНК можно рассматривать как двойную нанопроволоку.

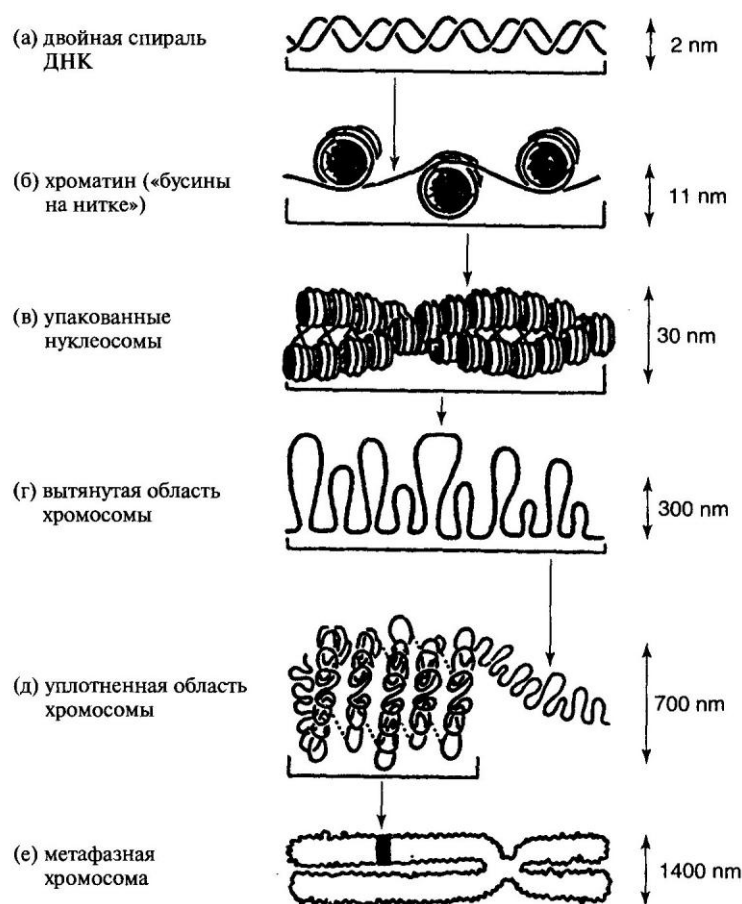


Рис. 1.77. Последовательное скручивание и сворачивание при упаковке ДНК в хромосомах млекопитающих.[1]

На рис. 1.77 сверху вниз: в позиции а) Изображена вытянутая двойная спираль ДНК;

б) Закручивание отрезков ДНК вокруг группы молекул белков, называемых *гистонами*. Гистоновая бусина с намотанной на неё спиралью ДНК называется *нуклеосомой*;

в) Упакованные *нуклеосомы*, в виде дисков прижатых друг к другу плотно;

г) Вытянутая область хромосомы;

д) Гиперукладка – уплотненная область хромосомы;

е) Метафазная хромосома помещается в ядро клетки.

Разработаны методы синтеза определенных полипептидов. Используя естественный механизм синтеза белка в клетке, вводят в искусственные белки неприродные аминокислоты. Эти искусственные белки образуют складчато-цепные, слоистые или чешуйчатые кристаллы с контролируемой структурой поверхности и толщиной. Их топология отличается от формы природных белков.

### 1.6.3. Мицеллы и везикулы

*Поверхностно-активное вещество* (ПАВ) - амфифильное химическое соединение, содержит гидрофильную, притягивающуюся к воде головную группу на одном конце молекулы, и гидрофобную, или избегающую воду (липофильную - притягивающуюся к жирам) хвостовую группу на другом конце молекулы. см. рис. 1.78. Гидрофильная часть полярная, те может нести электрический заряд. Гидрофобная – состоит из неполярных углеводородных цепей. Молекула ПАВ характеризуется безразмерным параметром упаковки, определяемым как

$$p = \frac{V_T}{A_H L_T},$$

где  $A_H$  - площадь полярной головы,  $V_T$  - объём,  $L_T$  - длина углеводородного хвоста.



Рис. 1.78. Молекула амфифильного поверхностно-активного вещества с полярной головой и неполярным гидрофобным углеводородным хвостом. [1]

*Мицеллой* называется структура состоящая из молекул ПАВ, в которой хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом  $r > L_T$ , а головы торчат наружу образуя капельку жира, взвешенную в водной среде. При  $p < 1/3$  мицелла сферическая, при  $1/3 < p < 1/2$  - мицелла цилиндрическая.

*Везикула* – структура, состоящая из молекул ПАВ, обладающая двухслойной поверхностью.

Везикула образуется при  $1/2 < p < 1$ . Натрий ди-2-этилгексилфосфат может образовывать наноразмерные везикулы с  $V_T \approx 0,5 \text{ нм}^3$ ,  $L_T \approx 0,9 \text{ нм}$ ,  $A_H \approx 0,7 \text{ нм}^2$ , что соответствует  $p \approx 0,8$ .

Плоский одинарный молекулярный слой ПАВ образуется при  $p = 1$ .

*Обратной мицеллой* называется структура, состоящая из молекул ПАВ организованных полярными головами к центру, а неполярными хвостами наружу. Встречается при условии  $p > 1$  для ПАВ на поверхности шарообразной капли воды в масле. Все случаи показаны на рис. 1.79.

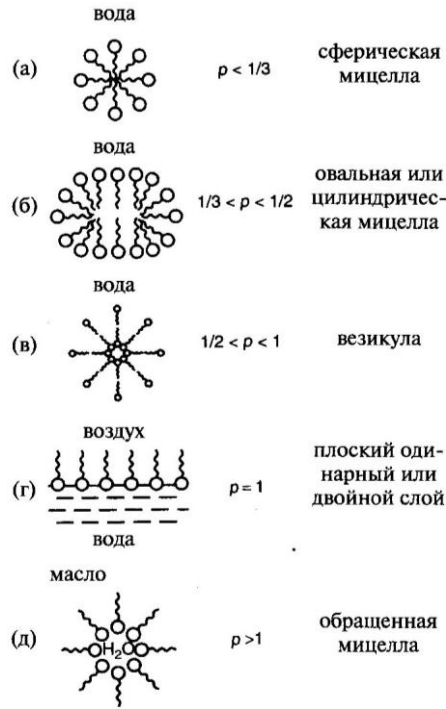


Рис. 1.79. Схема структур, образованных амфифильными молекулами на границе раздела вода-масло или вода-воздух для различных значений параметра упаковки  $p$ .

а) сферическая мицелла. б) овальная мицелла. в) везикула. г) плоский слой ПАВ. д) обращенная (обратная) мицелла.[1]

Возможно образование следующих типов мицелл – сферических, цилиндрических, гексагональноупакованных, ламеллярных. Мицеллярные системы – это одномерные, двумерные и трехмерные наноструктуры с десятками и сотнями молекул. См. рис. 1.80.

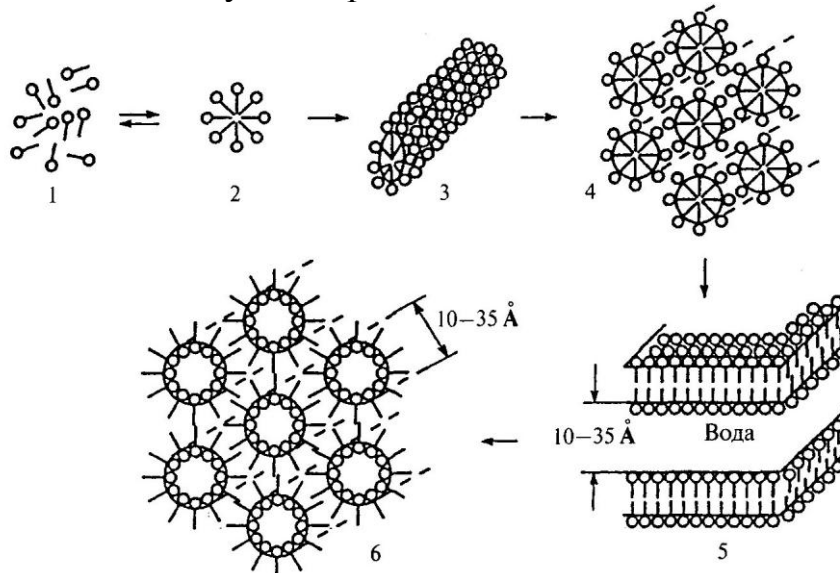


Рис. 1.80. Структуры, организованные в результате действия поверхностно активных веществ (ПАВ).[2]

1- мономеры ПАВ, 2-мицелла, 3-цилиндрическая мицелла «кукуруза».

4- гексагональноупакованные цилиндрические мицеллы, 5 - ламеллярная мицелла.

6 - гексагонально-упакованные капли воды в обратной мицеллярной системе.

#### 1.6.4. Эмульсия

*Эмульсия* – мутная коллоидная система капель микронных размеров одной несмешивающейся жидкости диспергированной в другой (масло в воде). Эмульсия является термодинамической неравновесной системой. В присутствии ПАВ частицы с размерами до 100 нм могут самопроизвольно образовывать термодинамическую равновесную прозрачную микроэмульсию (наноэмульсию), которая может существовать долгое время. Термодинамическая стабильность микроэмульсионных систем обусловлена низким межфазным натяжением которое может составлять до  $10^{-5}$  Дж /м<sup>2</sup>. Дисперсионная фаза микроэмульсии состоит из капель размером не более 100 нм. При низких концентрациях Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности раздела воздух - вода.

При достижении некой *критической концентрации мицеллообразования* молекулы воды и ионы ПАВ начинают образовывать ассоциаты, (мицеллы) с размерами от 2 до 10 нм, которые непрерывно собираются и распадаются со временами жизни от микросекунд и до секунд. Синтетические ПАВ с объемными гидрофобными группами образуют протяженные двойные слои, которые могут замыкаться на себя с образованием везикул обычно сферических. Эти структуры возникают при концентрациях выше критической везикулярной. Время жизни везикул составляет недели и месяцы.

Если везикулы образуются природными или синтетическими фосфолипидами. Они называются однослойными липосомами, т.е. такие липосомы содержат один бислой. Фосфолипид - это жироподобное вещество, содержащее фосфор в форме фосфорной кислоты, которая функционирует как структурный компонент мембраны. Главная часть липида гидрофобная, фосфатная группа гидрофильная. Гидратация вызывает их самосборку в однослойные липосомы, с размером от нанометров до микрон с двойными слоями толщиной 5-10 нм.

Мицеллы и бислойные липосомы применяются в химии и биологии. Мицеллы способствуют диспергированию нерастворимых органических соединений в мыльных растворах и облегчают их удаление с поверхности. Липосомы могут заключать в себе ферменты, и распадаясь в соответствующее время, катализируют пищеварительные процессы.

#### 1.6.5. Особенности строения и область применения наноматериалов в медицине

*Супермагнитные кристаллы оксида железа* имеют размер 4-5 нм. Это гексагональные кристаллы, окруженные молекулами декстрана или полиэтиленгликоля. При экспозиции в магнитном поле эти кристаллы, обладающие высоким магнитным моментом. Локально нарушают однородность поля, что позволяет прижизненно визуализировать заданную мишень. Используются для адресной доставки лекарственных препаратов. К поверхности кристалла в оксиде железа могут быть привязаны функциональные группы - антитела, белки, олигонуклеотиды.

*Квантовые точки* - полупроводниковые флуоресцентные металлические нанокристаллы размером 5-10 нм, образованы из халькогенидов кадмия (например из селенида кадмия, покрыты оболочкой из сульфида цинка), обладают уникальными оптическими и электронными свойствами, имеют высокие квантовый выход и коэффициент экстинкции. Для них характерна широкая полоса возбуждения флуоресценции (от ультрафиолета до видимого света и инфракрасного) с узкой симметричной полосой эмиссии, которая в зависимости от природы и размера нанокристалла может располагаться на заданном участке спектра. *ZnS*, *CdS*, *ZnSe* флуоресцируют в УФ-области *CdSe*, *CdTe* в видимом свете, *PbS*, *PbSe*, *PbTe* в ближней ИК (700-3000 нм). Квантовые точки отличает уникальная фотостабильность.

*Углеродные наночастицы (фуллерены)* с размером 1-10 нм являются третьей аллотропной формой углерода после графита и алмаза. Их используют при конструировании наноустройств. Неорганические наночастицы формируют ядро, которое покрывают защитным слоем инертного материала. При модификации поверхности наночастиц путем присоединенных структурных элементов, осуществляющих распознавание молекулярных мишеней – антител, антигенов превращает их в антибактериальных агентов.

*Дендримеры* (деревообразные полимеры) с размером <50 нм - это полимерные, сильно ветвящиеся макромолекулы, с близкой монодисперсной трехмерной структурой. Они имеют губчатую структуру, что позволяет использовать их в качестве матрицы. Путем химической модификации к поверхностным группам дендримеров могут быть привязаны терапевтические и диагностические агенты. Полимерные мицеллы формируются в растворах как агрегаты, в которых молекулярные компоненты выстраиваются в сфероидальную структуру с гидрофобными ядрами и экспонированными наружу гидрофильными группами. Мицеллы используются для системного освобождения водонерастворимых лекарственных препаратов.

*Нанолипосомы* с размером <100 нм - замкнутые однослойные липидные везикулы. Заключение в липосомы лекарственные препараты могут быть доставлены в органы-мишени при модификации поверхности везикул соответствующими лигандами.

*Аквасомы* размером 60-300 нм – сферические частицы. используются для доставки и освобождения лекарств и антигенов. Ядро частиц представлено нанокристаллическим фосфатом кальция или керамическим углеродом и покрыто олигомерной пленкой из полигидроксила. Лекарства и антигены адсорбируют на поверхности этих частиц.

## 2 НАНОТЕХНОЛОГИИ

### 2.7. Нанотехнологии

#### 2.7.1. Определение технологии и нанотехнологии

*История технологии* – составная часть эволюции человечества, начиная с самых ранних цивилизаций. Технология (в виде ремесел) выражала интеллект человека до появления языка и письменности. Она древнее, чем искусство и значительно более древняя, чем наука. Технология использования огня, пожалуй, была одной из первых. Технология позволила человеку преодолеть ограничения связанные с его биологическими возможностями и овладеть энергией, веществом и информацией. С её помощью расширена среда обитания и создан искусственный мир, в котором мы живем. Технология по мере своего развития отрывается от своей основы и в настоящее время, развиваясь по своим законам, стала полностью автономной. Эта автономия от общества, природы и человека пока мнимая, поскольку созданная техносфера и её объекты не обладают свойством саморазвития, и эволюция техносферы происходит внутри биосферы. Однако, внутри техносферы происходит создание самовоспроизводящихся элементов, использующих информационные технологии.

*Технология* – это совокупность способов, методов, приемов и средств поиска, добычи, обогащения, обработки, переработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, материалов, полуфабрикатов взятых в виде вещества, энергии, и информации в продукты потребления и промежуточные продукты, изделия, вещи, осуществляемые в процессе производства в различных отраслях народного хозяйства.

Технологии реализуются в технологических процессах, образующий полный технологический цикл, состоящий из последовательности операций от поиска сырья до утилизации использованного продукта. Информация о технологических процессах заключена в единой системе технологической документации. Существуют критерии технико-экономической эффективности технологических процессов.

Конечной целью технологии является производство материальных благ в замкнутом безотходном технологическом кольце без участия человека.

*Общая классификация технологий*



*Вещественные (в)* технологии преобразуют исходное сырое вещество в конечный продукт – искусственную вещь, путем изменения его состава и структуры. Классификация вещественных технологий:

по типу используемых частиц - электронные, фотонные, нейтронные, ядерные, ионные, атомные, плазменные, молекулярные,

по процессам - физические, химические, микробиологические, генноинженерные;

по свойствам - полупроводниковых веществ, кристаллов,

по размерам – нанотехнологии, мезотехнологии, макротехнологии.

*Энергетические (э)* технологии преобразуют особые вещества (энергонаосители) или прямо энергию, взятую в низкоупорядоченной (механической, тепловой) форме в высокоупорядоченную (электрическую, световую) форму. Классификация энергетических технологий по типу энергонаосителей: гидротехнология, угольная, газовая, нефтяная, ядерная, водородная, солнечных батарей, геотермальная, ветротехнология.

*Информационные (и)* технологии преобразуют информацию из неорганизованной формы в виде фактов, данных, сведений, в конечный продукт в виде организованной информации (базы знаний, экспертной системы, искусственного интеллекта).

Информационные технологии – совокупность систематических и массовых способов, приемов, и методов сбора первичной информации в виде сырья - данных, подготовки, передачи их по информационному каналу, с последующим накоплением, сортировкой, формализацией, сжатием, архивированию, защите, хранению, выводу, воспроизведению и фиксации, т.е. представлению в виде организованного структурированного информационного продукта – знания. Вершиной информационных технологий станет создание глобальной информационной супермагистрали.

На рис. 2.1 показаны основные классы технологий и смешанные технологии.



Рис. 2.1. Основные классы технологий. Треугольному сектору соответствуют робототехнические технологии.

Основные направления развития современных технологий:

Переход от дискретных процессов к непрерывным. Внедрение (замкнутых) безотходных технологий. Переход к «высоким технологиям» использующим новейшие достижения науки и техники. Опережающее развитие информационных моделей технологий при разработке, проектировании и функционировании вещественных и энергетических технологий.

*Нанотехнология* (как наука) - междисциплинарная область науки, которая изучает закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами, при создании нанокластеров, наноструктур, наноматериалов, наноустройств и наномашин с заданными функциональными физическими, химическими, биологическими свойствами.

Нанотехнологии относятся к классу вещественных технологий.

*Нанотехнологии* – совокупности способов, методов, приемов и средств, применяемых при изучении, проектировании, создании и использовании частиц, структур, систем, материалов, устройств и машин, включающие целенаправленный контроль и модификацию состояния, формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их наномасштабных элементов (1-100 нм) для получения объектов с новыми функциональными физическими, химическими, биологическими и информационными свойствами.

*Нанотехнология* – общий термин объединяющий технологии, методы и процессы, включающие необходимый этап манипуляции с веществом на молекулярном (атомном) уровне, а также технологию создания систем, имеющих по крайней мере по одному из измерений, линейный размер менее 100 нм. Эти системы могут обладать совершенно новыми физическими и химическими характеристиками, в результате чего их свойства будут отличаться от отдельных атомов и молекул, так и от свойств массивного материала. (формулировка TC 229/ISO).

Нанотехнология относится к технологиям организованным по принципу «снизу вверх». Сборка макроструктуры производится из элементарных «блоков» - атомов, молекул, кластеров, нанотрубок, нанокристаллов, наноструктур. Эти элементы в контролируемом процессе *сборки* или *самосборки* размещаются в требуемом порядке. Однако сборка макрообъекта последовательной укладкой атомов в условиях массового производства требует громадного времени. Реальным способом может являться только управляемая самосборка или *самоорганизация* макрообъектов, подобная существующей в биологических системах.

*Принцип минимума энергии* - всякая система стремится перейти в состояние, когда её энергия минимальна. Если энергия атомов или молекул при объединении в систему при определенных положениях и ориентациях будет уменьшаться, под действием химических связей, то самосборка атомов в кластер произойдет автоматически. При создании сложных иерархических структур, подобных биологическим структурам, дополнительно требуется информационная программа.

### 2.7.2. Методы получения наноматериалов

Классификация нанотехнологий основана на природе основного процесса, приводящего к синтезу наноматериалов.

Методы получения наноматериалов разделяются на механические, физические, химические и биологические.

К основным классам нанотехнологий относятся: эпитаксиальная технология, (*эпитаксия* - ориентированный рост одного монокристалла на поверхности другого или подложки); нанолитография (*литография* – способ плоской печати, при котором печатной формой служит твердая печать, которая вдавлиывает рельеф в подложку), зондовые нанотехнологии.

Методы получения наночастиц:

Измельчение твердых материалов

Диспергирование жидкостей (расплавов)

Физическое вакуумное осаждение

Химическое вакуумное осаждение

Лазерная абляция

Золь-гель-метод

Химическое осаждение

Синтез наночастиц в мицеллах

Гидротермический синтез

Пиролиз

Плазмохимический метод

### 2.7.3. Механические методы получения нанопорошков

*Измельчение твердых материалов* (механосинтез). При дроблении до крупных частиц расход энергии пропорционален объему разрушаемого тела. При получении наноразмерных частиц работа измельчения в основном

пропорциональна площади образующейся поверхности. Механическое измельчение производят шаровыми мельницами. Частицы хрупких материалов приобретают осколочную форму, частицы пластичных материалов - чешуйчатую форму.

Технологический цикл дробления длится 1-100 часов в шаровых мельницах до нескольких суток в вибромельницах. 300 часов. Пример. При механосинтезе в вибромельнице сплавов  $Fe-Ni$   $Fe-Al$  достигается высокий уровень сплавления с размером частиц нанопорошков 5-15 нм. В системах  $Ni-Al$ ,  $Fe-Al$ ,  $Si-Al$  образуются интерметаллиды.

На рис. 2.2 показана вихревая мельница для ковких металлов. Основные ударные и истирающие усилия возникают при соударениях частиц самого материала. В рабочей камере пропеллеры вращаются в противоположных направлениях с равными скоростями 50 об/сек. Измельченные частицы удаляются из рабочего пространства в приемную камеру. В вихревых мельницах отсутствует загрязнение порошка материалом мелющих тел.

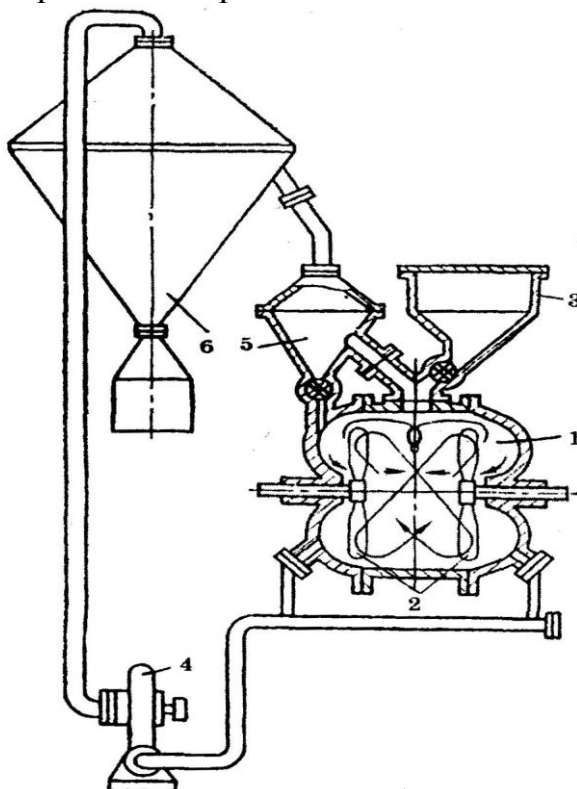


Рис. 2.2. Вихревая мельница 1-рабочая камера, 2-пропеллеры, 3-бункер, 4-насос, 5-приемная камера, 6-отсадочная камера.[5]

Преимущества: сравнительная простота технологии, универсальность, возможность получения порошков сплавов и интерметаллидов, композитов.

Недостатки: не получаются порошки с одинаковым размером и заданной формой частиц, всегда происходит частичное загрязнение порошков продуктами рабочих тел мельниц.

*Интенсивная пластическая деформация.*

Образцы должны иметь форму дисков.

1. *Кручение под высоким давлением.* Образец помещается между пуансонами и сжимается до нескольких Гигапаскалей. Верхний пуансон вращается.

Алюминиевые сплавы  $Al-Cu-Mg$  при закаливании образцов измельчаются до 50 нм.

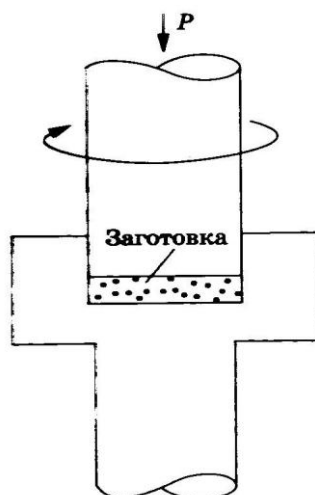


Рис. 2.3. Принцип способа деформации кручением под высоким давлением. [5]

2. *Равноканальное угловое прессование (ПКУ-прессование.)* Образцы неоднократно продавливаются через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, соединенными под прямым углом. Размер зерен на 100 -150 нм выше, чем при деформации кручением. См.рис. П.4.

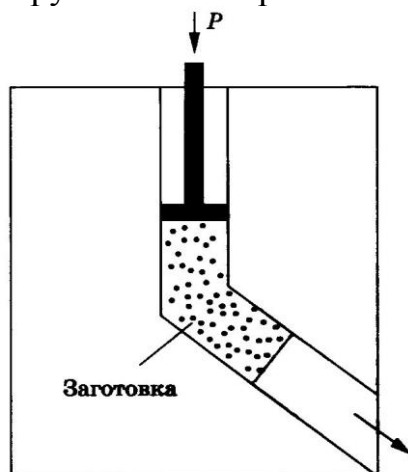


Рис. 2.4. Принцип способа равноканального углового прессования. [5]

3. *Кавитационно-гидродинамический метод.* При подаче ультразвука с частотой выше 16 кГц в жидкость образуются кавитационные пузырьки газ, которые схлопываются, создавая ударные волны с давлением 1000 МПа, которые механически разрушают поверхность образца находящегося в жидкости.

Методом *детонационного синтеза* в промышленных масштабах, взрывая смеси тринитротолуола и гексагена в соотношении 50:50 в специальных камерах, создавая давление 15 ГПа и температуру 3000 К в течении 0,2-0,5 сек, получают наночастицы алмазов размером 4-5 нм с 8-9% выходом конечного продукта.

### 2.7.4. Методы физического диспергирования

*Распыление струи расплава жидкостью или газом.* Тонкая струя расплавленной жидкости подается в камеру, где разбивается на мелкие капли потоком сжатого инертного газа или струей другой жидкости. Диспергирование перегретых металлов приводит к образованию однородных по составу и размерам частиц. Степень кристалличности можно менять скоростью охлаждения. Порошок имеет размеры частиц 50-100 нм см.рис. 2.5.

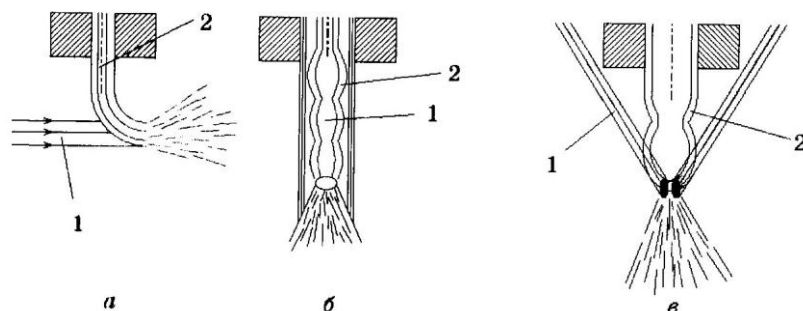


Рис. 2.5. Схемы распыления струи расплава *а*-перпендикулярным газовым потоком. *б*- распыление соосным газовым потоком. *в*-газовый поток под углом к струе. 1-разбивающий газовый поток. 2-диспергирующий поток расплава. [5]

*Спиннигование* (закалка из жидкого состояния). Охлаждение расплава на поверхности быстровращающегося барабана дает тонкие ленты металлов в аморфном состоянии. Скорость охлаждения не менее  $10^6$  K/c. Образцы нанокристаллических лент  $Ni_{65}Al_{35}$  имеет размеры зерна 5-12 нм.

*Метод испарения-конденсации (газофазный синтез).* Вещество помещают в тигель из тугоплавких материалов вольфрама, тантала, графита или стеклоуглерода. Подают большую энергию на образец- лазером, электронным пучком, электродуговым разрядом. Он испаряется и затем осаждается на охлаждаемую поверхность.

*Вакуум - сублимационная технология.* Содержит стадии:1. Готовится раствор исходного вещества (растворители-эферы, жидкий азот). 2. Замораживание раствора. 3. Удаление кристаллитов растворителя путем возгонки. 4. Остается слабо связанное пористое тело кристаллитов. 5. Механическим воздействием на пористое тело получают нанопорошок.

*Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния.* Аморфные сплавы переходных металлов с неметаллами  $Fe-B$ ,  $Fe-Si-B$ ,  $Ti-Ni-Si$  путем изменения температуры отжига получают размеры кристаллитов от 20-200 нм.

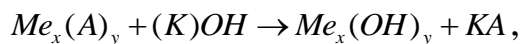
В Научном центре порошковой металлургии ПНИПУ разработан метод получения наноразмерных порошков оксидной керамики лазерным испарением мишени. [17]

На аэрокосмическом факультете ПНИПУ разработан метод получения ультрадисперсного оксида алюминия сжиганием аэрозвесей алюминиевых порошков.[18]

### 2.7.5. Методы химического диспергирования

*Метод осаждения.* Из растворов солей металлов с помощью осадителей получают гидроксиды металлов. Осадителями являются щелочные растворы  $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$

Общая реакция процесса



где А - анионы:  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , К - катионы:  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ , x, y - коэффициенты.

Путем регулирования pH и температуры раствора достигаются высокие скорости кристаллизации, и образуются нанопорошки с размерами частиц 10-150 нм. Форма частиц сферическая, чешуйчатая, игольчатая или неправильная получается изменением параметров осаждения.

*Золь-гель метод* (осаждение из коллоидных растворов)

*Дисперсные системы* - гетерогенные системы из двух или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, по объему которой распределена другая дисперсная фаза в виде мелких твердых частиц капель или пузырьков.

*Коллоидные системы* - дисперсные системы с частицами дисперсной фазы 1–100 нм.

*Золь* - это коллоидная система с жидкой дисперсионной средой.

*Мицеллы* - частицы дисперсной фазы золя.

*Гели* - структурированные коллоидные системы с жидкой дисперсной средой. Гели – это студенистые тела. Частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом.

*Коагуляция-слипания* частиц дисперсной фазы в коллоидных системах.

*Метод золь-гель* заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде геля и последующим их восстановлении. В золе твердая фаза состоит из дискретных частиц, а в геле эта фаза образует трехмерный каркас в жидкой фазе. Сначала получают золь, а после сушки гель. Перевод золя в гель осуществляют удалением лишней воды. Гели образуются при коагуляции золя. Из геля получают нанопорошки. Нанопорошок оксида титана получают гидролизом титанил сульфата.

В полимерных системах гель образован из длинноцепных молекул, которые далее сшиваются друг с другом в плотные сетки.

Преимущества методов осаждения : простота аппаратуры, экономичность; свойства конечных порошков регулируются в ходе их получения; возможны двойные и тройные композиции с равномерным распределением компонентов.

Недостатки: многостадийность процесса, потеря части продукта в гелиевом осадке, невысокая производительность.

### 2.7.6. Нанобиотехнологии

*Нанобиотехнологии* – направление в нанотехнологии с целью создания продуктов с использованием наноразмерных биообъектов, биоструктур и

процессов, аналогичным существующим в живой природе. Эти биохимические процессы происходят между макромолекулами на наноуровне. Таким образом, используются биологические методы для получения наноматериалов.

Пример: наноматериалы могут производиться в биологических системах из ферритинов и связанных с ними белков, содержащих железо.

*Ферритины* – класс белков, обеспечивающих живым организмам возможность синтезировать частицы гидроксидов и оксифосфатов железа. Их биологические функции состоят в хранении и транспортировке железа и обезвреживании при отравлении организма железом. Молекула ферритина состоит из 24 сферических белковых ячеек типа раковин с внешним диаметром 12 нм и внутренним диаметром 8 нм. Ячейки самоорганизуются, формируя структуру с каналами, по которым ионы железа проникают внутрь или выходят наружу. См. рис. 2.6.

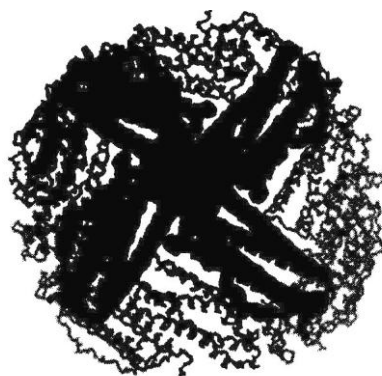


Рис. 2.6. Схема молекулы ферритина. Черным показано заполнение соединения железом. [5]

У млекопитающих молекулы ферритина содержат частицу минерала ферригидрата (оксигидрогидрид трехвалентного железа) диаметром 6 нм. Получение биологических наноматериалов состоит в удалении ферритина из раковины и синтеза в ней других соединений, если заполнить раковину магнетитом, то полученный материал магнетоферритин обнаруживает специфические магнитные свойства. Если заполнить раковину сульфидом кадмия, то получаем наноразмерный полупроводник.

*Магнетотактические бактерии* содержат цепочки наноразмерных 40–100 нм однодоменных частиц магнетита и являются биологическими источниками магнитных наночастиц. Существуют микроорганизмы, извлекающие металлы из природных соединений.

*Бактериальное выщелачивание* меди из сульфидных материалов, урана и цинка из руд применяется в промышленности. В лабораторных условиях микроорганизмы извлекают марганец висмут свинец германий из бедных карбонатных руд.

Направления исследований в нанобиотехнологии [9]

- Фундаментальные и ориентированные исследования бионаноструктур.
- Инженерия живых тканей и регенеративная медицина.
- Биосовместимые импланты, неотторгаемые и замещаемые организмом.
- Наноструктурированные лекарственные препараты и их адресная доставка.
- Визуализация молекулярных бионаноструктур для диагностики организмов на



молекулярном уровне.

-Биофотоника (свечение биомолекул как фотосенсоров).

-Биоаналитические мембраны для аналитического и диагностического определения молекул.

-Молекулярные биосенсоры для обнаружения идентификации биомолекул.

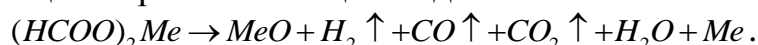
-Биочипы и лаборатории на одном чипе для обнаружения вредных веществ.

-Функциональные макромолекулы для электронных переключателей, фотоэлектроники, наномеханических, наногидравлических и других компонентов гибридных биоэлектромеханических систем.

### 2.7.7. Пиролиз (термическое разложение)

Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре. Пиролизом формиатов железа кобальта меди в вакууме или инертном газе при температуре 470-530 К получают дисперсные порошки металлов со средним размером частиц 100-300 нм.

Суммарная реакция пиролиза в общем виде:



*Плазмохимический способ*

Испаряются источник металла, пары которого взаимодействуют с реакционным газом. Используется низкотемпературная (4000-8000 К) азотная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего или СВЧ –разряда. Это основной способ получения нанопорошков нитридов, боридов, карбидов и оксидов. Плазменным способом получены нанопорошки *Fe, Co, Mo, Ti*. Исходное сырье: металлы, неметаллы, галогениды, карбидизаторы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . см рис. 2. 7.

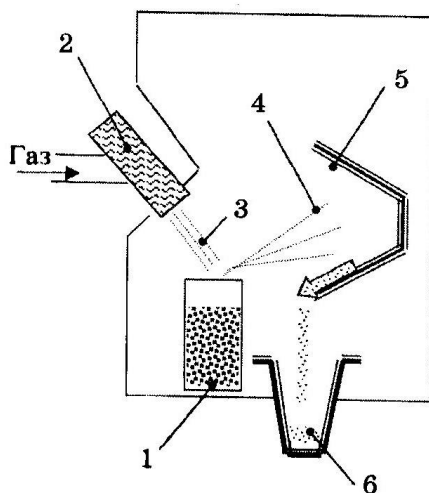


Рис. 2.7. Схема установки для получения нанопорошка плазменной струей: 1-тигель с образцом, 2-плазмотрон, 3-плазма, 4-зона конденсации, 5-пластинчатые охлаждаемые сборники наноматериала, 6-емкость для сбора готового продукта. [5]

### 2.7.8. Способы консолидации наноразмерных порошков

Технологические процессы - спекание, прессование, прокатка, экструзия как способы консолидации наноразмерных порошков.

Увеличение дисперсность порошков повышает адгезионную активность, склонность к агрегированию и сопровождается снижением их уплотняемости при прессовании.

*Прессование* – технологическая операция образования порошковой формы с заданными размерами и плотностью. Статическим одноосным прессованием компактируют, например, смеси нанопорошков  $Dy_2O_3 + TiO_2$ .

Гидростатическое прессование порошок засыпают в эластичную оболочку и помещают в герметичную рабочую камеру в жидкость (масло, вода глицерин), на которую создают внешнее давление.

Динамическое прессование напорошков ударными волнами позволяет преодолевать силы адгезионного сцепления за счет быстрого движения частиц.

*Спекание*-процесс нагрева и выдержки порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств.

Спекание необходимо проводить так, чтобы размер зерен не увеличивался. Рабочая температура порядка 0,5 температуры плавления. Так получают наносистемы  $Ni-Al$ ,  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Прессование с последующим спеканием консолидирует наноалмазные композиты, металлы-  $Nb, W, Ta, Mo, Ni, Co$ ; карбиды-  $TiC, NbC, WC$ ; композиции карбид-металл, оксид алюминия.

Ультразвук применяют для получения высокой плотности нанопорошков. Разрушаются агломерации частиц, уменьшается упругое последствие в прессовке в 3-4 раза. Ультразвуковое воздействие эффективно при прессовании изделий из нанопорошков оксидной керамики.

*Прокатка* нанопорошков осуществляется путем направления нанопорошков в область двух вращающихся навстречу друг другу валов. Силами трения порошок увлекается в зазор между валами и уплотняется после них. Консолидация возникает из-за наличия пор между частицами. Так получают промежуточные слои для диффузионной сварки разнородных материалов. Исходными являются порошки  $Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W$ .

*Экструзия* – метод прессования состоящий в продавливании порошка через узкое отверстие. Пористость материала после экструзии стремиться к нулю. Метод применяют для плохо прессуемых тугоплавких материалов и их соединений.

## 2.8. Методы измерения, исследования и формирования наноструктур

### 2.8.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

В методе *Молекулярно-лучевая эпитаксия* (МЛЭ) пучки атомов направляются в сверхвысоком вакууме на нагретую подложку, где производится синтез соединения и рост эпитаксиального слоя. Источники пучков атомов - испарительные ячейки. В каждой ячейке содержится свой материал. Испарительные ячейки называются эффузионными ячейками Кнудсена (*эффузия* - медленное истечение газа через малое отверстие).

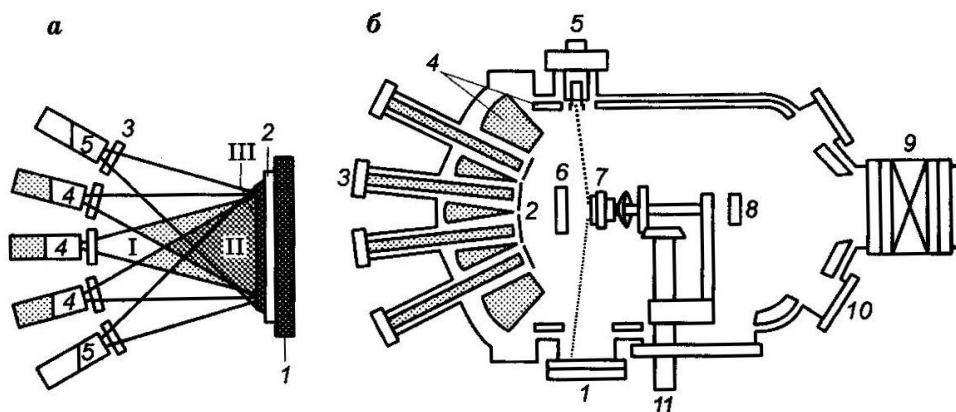


Рис. 2.8 (а) Схема эпитаксиального наращивания.

(б) Общая схема ростовой камеры. (нумерация элементов камеры отдельная от рис. а) [6]

Основные элементы ростовой камеры показаны на рис. 2.8.а 1-источник нагрева подложки 2, 4 - испарительные ячейки для компонентов наращиваемого соединения (Ga, In, As, P). 5-ячейки для испарения лигирующих элементов, I-зона генерации атомных пучков. II- зона смешивания пучков, III-зона эпитаксиального роста. Количество испарительных ячеек равно числу компонент в каждом слое. Концентрация элементов в растущем слое определяется интенсивностью пучков, которая задается температурой в ячейках. Состав можно менять после завершения формирования каждого слоя. С помощью заслонок 3 можно включать и выключать любой атомарный поток, создавая резкий профиль изменения состава в гетеропереходе.

Общая схема ростовой камеры показана на рис. 8.б. Камера сконструирована из нержавеющей стали. В ней поддерживается высокий вакуум: давление  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  мм. рт. ст. ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$  Па). Каждая ячейка 3 окружена криоэкранами 4, охлаждаемыми жидким азотом 77 К, вторая криопанель расположена по периферии камеры. Имеются заслонки 2 отдельных ячеек и общая заслонка 6. Подложка расположена на вращающемся держателе 7, несущем её и устройстве подогрева. Повышение однородности растущего слоя достигается вращением подложки. Оно передается от специального двигателя через ось 11. Контроль вакуума осуществляется измерителем 8. В камере имеются смотровые окна, вакуумный шлюз 9 для смены образцов, электронная пушка 5 и флуоресцирующий экран 1. Они используются для контроля роста, качества поверхности, ориентации поверхности и постоянной решетки (непосредственно при эпитаксии). Скорость роста равна один монослой в

секунду, примерно 1 мкм в час. [6]

На растущей поверхности происходят следующие процессы:

1. *Адсорбция* (поглощение поверхностным слоем) падающих на поверхность атомов.
2. Поверхностная диффузия адсорбированных атомов ( $10^5 \div 10^6$  прыжков атомов по поверхности до встраивания в решетку.)
3. Встраивание в кристаллическую решетку адсорбированных атомов основного вещества.
4. *Десорбция*-испарение атомов, не встроившихся в решетку.

Контроль растущей поверхности осуществляется методом *дифракции быстрых электронов*. Пучок электронов из электронной пушки 5 рис. 2.8.б с энергией 10-50 кэВ падает на исследуемую поверхность под скользящим углом  $1^\circ - 2^\circ$  к поверхности. Электроны проникают только на глубину нескольких поверхностных атомных слоев. Они испытывают дифракционное отражение от монослоев и падают флуоресцирующий экран. Если монослои имеют кристаллическую решетку, то дифракционная картина в виде упорядоченных световых пятен (*рефлексов*). Если атомарно - гладкая, то картина в виде параллельных полос. На начальном этапе, когда поверхность подложки покрыта пленкой окисла, наблюдаются размытые рефлексы на диффузионном фоне.

С ростом температуры подложки, по мере десорбции оксида. Уменьшается диффузионный фон и увеличивается интенсивность рефлексов. При последующем отжиге поверхность сглаживается, и рефлексы вытягиваются в полосы - поверхность готова к эпитаксиальному наращиванию слоев.

Другой метод контроля растущей поверхности – это *осцилляции интенсивности зеркально отраженного пучка электронов* (не дефрагированных электронов).

При росте монослоя по механизму образования 2-мерных зародышей, условия на поверхности периодически меняются со временем, и периодически меняется отражательная способность поверхности. Максимум отражательной способности соответствует полностью заполненному монослою, т.е. отсутствию островков. Минимум отражательной способности соответствует случаю, когда островки занимают половину поверхности. Период осцилляции  $T$  равен времени наращивания одного монослоя.

По картине осцилляций определяют скорость роста и моменты завершения формирования слоев. При выращивании структур с квантовыми ямами, границами ям должны быть полностью завершённые слои и число слоев в яме строго определено. Поэтому переключение заслонок 2 на рис. 2.8.б должно производиться точно в моменты максимумов интенсивности. Установка молекулярно лучевой эпитаксии обеспечивает выращивание слоев с контролируруемыми параметрами.

#### *Достоинства технологии МЛЭ*

1. Возможность формирования атомногладких границ слоев, что принципиально важно для наногетероструктурных приборов.
2. Получение перечисленного количества завершённых слоев, начиная с

одного монослоя, что важно для структур с квантовыми ямами.

3. Возможность получения резких скачков концентрации компонент в слоях.

4. Возможность создания структур со сложным распределением концентрации основных и примесных элементов.

5. Наличие сверхвысокого вакуума в рабочей камере исключает высокий уровень загрязнения подложки и растущих слоев.

6. Низкие температуры роста минимизируют диффузию в границе между слоями.

7. Возможность контроля и коррекции роста непосредственно в ходе процесса, диагностика роста, точный контроль температуры подложки и ячеек, компьютерное управление параметрами процесса.

*Недостатки технологии МЛЭ:*

Более дорогая по сравнению с газофазной эпитаксией из металлоорганических соединений, которая реализуется при высоких температурах и приводит к заметной диффузии атомов и размыванию границ слоев.

Технология МЛЭ является главной при получении полупроводниковых наногетероструктур и высококачественных тонких пленок на основе полупроводниковых соединений  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$ ,  $SiGe$  и др.

## 2.8.2. Формирование квантовых точек посредством самоорганизации при эпитаксии

Экспериментально установлено, что при осаждении атомов на подложку из газовой фазы наблюдаются три типа начальной стадии роста:

1. Механизм Франка-Ван дер Мерве. Осаждаемый материал смачивает подложку. Постоянные решетки практически совпадают. Происходит послойный двухмерный рост. см. рис. 2.9.а.

2. Механизм Фольмера-Вебера. осаждаемый материал не смачивает подложку (из-различия свойств или большой разницы в постоянных решеток). Происходит островковый трехмерный рост. Материал  $B$  стягивается в наноструктуры на поверхности подложки. См. Рис. 2.9.б.

3. Механизм Странского-Крастанова (См. Рис. 2.9.в). Осаждаемый материал смачивает подложку, но имеется рассогласование постоянных решеток в несколько процентов. Этот механизм используется для получения массивов квантовых точек арсенида индия  $InAs$  в матрице арсенида галлия  $GaAs$  (рассогласование 7%) или квантовых точек германия в матрице кремния.

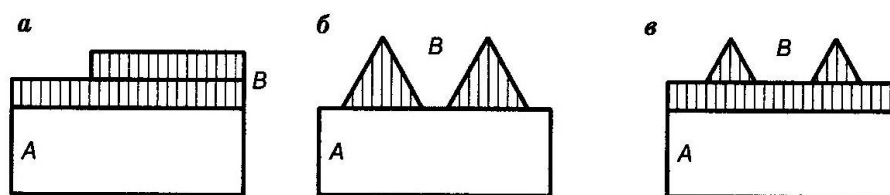


Рис. 2.9. Схемы трех видов начальной стадии гетероэпитаксиального роста. [6]  
Материал  $B$  осаждается на подложку  $A$ . а) механизм Франка-Ван дер Мерве,

б) Механизм Фольмера-Вебера. в) Механизм Странского-Крастанова.

На начальном этапе идет послойный рост материала  $B$  на подложке  $A$  с образованием смачивающего слоя. Затем происходит переход к формированию трехмерных островков из материала  $B$  на покрытой подложке. Каждая вертикальная атомная плоскость подложки продолжается в объеме островка. Однако островок становится «когерентно напряженным».

Постоянная решетки  $InAs$  больше чем у  $GaAs$ . При осаждении  $InAs$  на подложку  $GaAs$  сначала формируется слой  $InAs$ . Этот слой, напряженный из-за различия решеток ячейки стремятся выгнуться. При увеличении толщины слоя упругая энергия растет. Связи между атомами слоя начинают рваться, некоторые атомы частично освобождаются. Происходит перераспределение материала, и образуются трехмерные островки. См. Рис.2.9.в. Когда образуется островок, решетка  $InAs$  частично распрямляется и получается выигрыш в энергии. Образование островков начинается после осаждения 1,6-1,7 слоев  $InAs$ .

После осаждения четырех монослоев получается плотный массив островков правильной формы. Если теперь на островки  $InAs$  снова нарастить  $GaAs$ , получатся квантовые точки  $InAs$  узкозонного полупроводника в матрице  $GaAs$  широкозонного полупроводника.

Формирование массивов островков наблюдается также в системах  $Si-Ge$ ,  $InAs-InP$ ,  $AlInAs-AlGaAs$ . Для заданных условий роста существует определенный размер островков, который соответствует минимуму энергии системы. Островки ограничены поверхностями с малой энергией системы. На подложке  $GaAs$  с ориентацией индексов Миллера (100) равновесная форма островков  $InAs$  пирамидки с квадратным основанием (тетраэдры).

Взаимодействие островков на поверхности – всегда отталкивание, что обеспечивает устойчивость массива островков. Для лазерных структур необходима плотность островков  $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

С ростом температуры подложки увеличивается размер основания, уменьшается высота и уменьшается поверхностная плотность островков. Эти параметры зависят также от давления паров мышьяка. Подбор оптимальных условий осуществляется экспериментально. Для системы  $InAs-GaAs$  минимальный размер островков 4 нм и максимальный 20 нм, когда их можно рассматривать как квантовые точки, имеющие хотя бы один энергетический уровень.

Вертикальные массивы квантовых точек получают путем покрытия островков несколькими слоями материала подложки, с последующим осаждением нового слоя островков. Островки нового слоя будут строго располагаться над островками предыдущего слоя, вследствие наличия напряжений в монослоях подложки над вершинами нижнего слоя островков.

Регулируя толщину осажденных слоев  $GaAs$  можно получить туннельно-связанные и электронно-связанные квантовые точки в вертикальных массивах.

### 2.8.3. Нанолитография

Нанолитографией (литография на нанометровом масштабе) называется нанесение на подложку рисунка, один из размеров которого лежит в нанодиапазоне до 100 нм.

*Литографией* в микроэлектронике называют различные методы микрогравировки диэлектрических, металлических и полупроводниковых слоев, используемых при изготовлении интегральных микросхем (ИМС). Основным методом в технологии ИМС в настоящее время является фотолитография - фотохимический метод микрогравировки. Кроме оптической литографии, в зависимости от источника излучения, используются рентгенолитография, электролитография и ионолитография. Это лучевые и пучковые методы литографии.

Оптическая проекционная литография: изображение фотошаблона (маски) проектируются на поверхность фоторезиста с помощью специальной оптической системы. см. рис. 2.10.

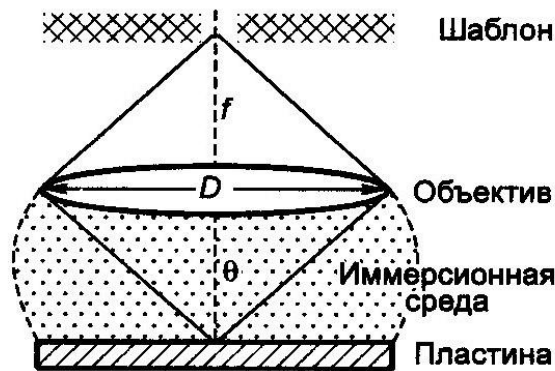


Рис. 2.10. Взаимное расположение элементов проекционной системы. [6]

*Разрешающая способность.* Разрешающая способность метода фотолитографии называется числом линий  $N$  одинаковой ширины  $a_{\min}$  разделенных промежутками той же ширины, которое можно получить на 1 мм поверхности резиста

$$N = \frac{1000}{2a_{\min} (\text{мкм})}.$$

На практике под разрешающей способностью подразумевается характеристика  $a_{\min}$ .

Фотолитография имеет физический предел разрешающей способности. Он определяется для проекционной системы дифракционным критерием Рэля (изображение двух близко расположенных точек видно отдельно)

$$a_{\min} = \frac{k\lambda}{n \sin \theta},$$

где  $k \approx 0,3 \div 0,6$  для УФ-излучения,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $n$  - показатель преломления,  $\theta$  - половина апертурного угла выхода,  $n \sin \theta$  - числовая апертура.

Проекционная система работает с уменьшением рисунка шаблона (обычно 4:1), см. рис. 2.10.

При данной длине волны можно отобразить детали на поверхности фоторезиста размером до половины длины волны. До 2003 г. в фотолитографии применялась длина волны  $\lambda = 248 \text{ нм}$  излучения фторкриптонного  $KrF$ -эксимерного (активная среда – молекулы галогены инертных газов) лазера, чему соответствует  $a_{\min} \approx 120 \text{ нм}$ .

*Нанолитография в дальнем экстремальном вакуумном ультрафиолете (ЭУФ).*

Излучение (ЭУФ) лежит в диапазоне 10-50 нм, и граничит с мягким рентгеном 0,5-10 нм. Эта нанолитография предназначена для изготовления микропроцессорных интегральных микросхем сверхвысокого уровня интеграции до  $10^8$ - $10^{10}$  элементов на кристалле. Принцип действия ЭУФ – нанолитографа. Пошаговое экспонирование чипов при помощи проекционной отражательной оптической системы с последующим сканированием, схема на рис. 2.11.

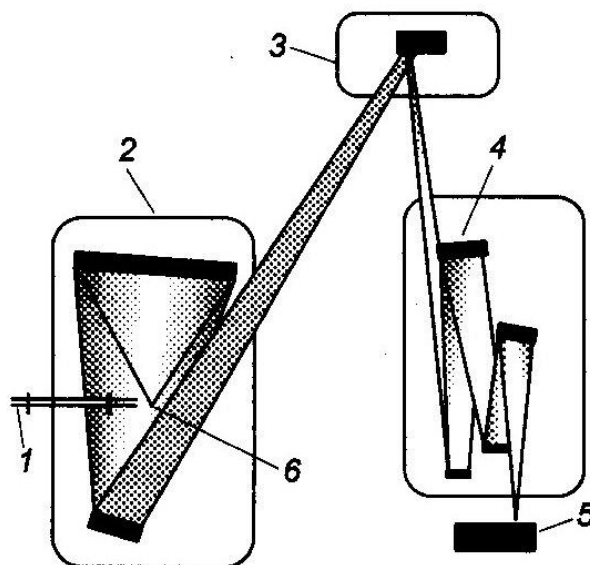


Рис. 2.11. Принципиальная схема ЭУФ - нанолитографа [6]

Устройство состоит из четырех главных блоков.

1.Источник УФ излучения - это 50-100 микронное облачко вещества мишени (источник 6) в плазменном состоянии при температуре  $10^6 \text{ К}$ , ионизированное до 10-20 крат. Плазма создается импульсным лазерным излучением 1 при его взаимодействии с мишенью, используют излучение ксенона  $Xe^{10+}$ .

2.Узел маски.3. Поверхность шаблона - плоское зеркало с брэгговским покрытием. На его поверхности наносится поглощающий слой вольфрама, таллия, хрома  $W$ ,  $Ta$ ,  $Cr$ , в котором гравировается увеличенный рисунок ИМС.

3.Оптическая система состоит из конденсора 2, объектива 4, Конденсор направляет излучение на шаблон 3. Объектив переносит уменьшенное изображение рисунка маски шаблона на поверхность пластины 5, покрытой резистом. Зеркала конденсора и объектива имеют расчетную кривизну и брэгговские покрытия, состоящие из нескольких десятков чередующихся слоев молибдена и кремния толщиной  $\lambda/4$ . Покрытия обеспечивают высокий



коэффициент отражения, максимум которого достигается при длине волны 13.4 нм. 8-зеркальный промышленный ЭУФ-литограф сможет обеспечить апертуру  $\square 0,4$  и разрешение  $\square 20$  нм.

4. Образец с нанесенным резистом 5 на рис. 2.11. Здесь необходимы специальные резисты с высоким контрастом и чувствительностью. Например, кремний - водородные (силановые) полимеры, неорганические резист селенид мышьяка ( $AsSe$ ).

*Рентгенолитография* позволяет достигать разрешения до 15 нм при использовании источника излучения с длиной волны 1 нм.

*Электронно-лучевая литография* для построения рисунка использует пучок электронов. Это медленный последовательный процесс в отличие фотолитографии, в которой рисунок наносится сразу на всю поверхность.

#### 2.8.4. Импринт – литография (нанопечатная литография)

Технология основана на прессовании резиста с последующим переносом рисунка на пластину полупроводника. Изображение в слое резиста создается физической деформацией резиста. Роль шаблона играет пресс - форма. См. рис. 2.12.

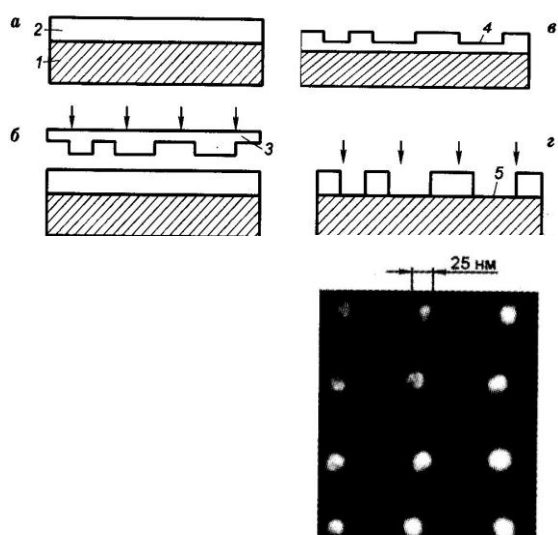


Рис. 2.12. вверху: Этапы нанесения рисунка на резист. внизу: Электронные фотографии отверстий в резисте: после напыления. [6]

1. На подложке 1 при помощи центрифуги создается плоскопараллельный слой резиста 2.

2. Композиция нагревается до температуры размягчения отвержденного резиста. Штамп 3 вдавливается в слой резиста, который заполняет углубления на штампе.

3. Система охлаждается до температуры ниже затвердевания резиста, и штамп поднимается. Возникновение на резисте выступов соответствует углублениям штампа. В местах, где были выступы штампа, остается слой резиста толщиной 10-20 нм.

4. Удаляется остаточный слой резиста ионным травлением. В окнах резиста 5

поверхность подложки оказывается открытой.

Через окна в резисте можно производить травление подложки, напыление металла и ли ионная имплантация, после чего резист удаляется. Время одного цикла 10-15 минут. Например, после импринтинга и напыления полосы металла имеют гладкость и острые углы, что недостижимо при традиционных методах. В качестве резистов используются органические термопластические материалы. ПММА, полистерен. Материалом для штампов используют кремний или слой оксида кремния  $SiO_2$  на кремниевой подложке. Для рисунков с деталями 10-20 нм применяют металлические штампы, изготовленные с помощью электронно-лучевой литографией с последующим напылением металла на подложку в отверстия резиста. Ширина линий от 10 нм, до нескольких мкм. Высота от 50 нм до сотен нм.

Этим методом можно получать структуры с размерами до 10 нм. Детали диаметром 10 нм на расстоянии 10 нм дают плотность записи 0,15 Тбит/см<sup>2</sup>.

На рис. 2.13 приведена электронная микрофотография полосок металла после импринтинга и напыления. Для полос характерны острые углы и гладкость.



Рис. 2.13. Электронная фотография полосок металла (белые) после импринтинга и напыления. Ширина полос-70 нм, высота-200 нм. [6]

## 2.9. Зондовые технологии

### 2.9.1. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

Существуют два основных вида сканирующих зондовых микроскопов; туннельный микроскоп и атомно-силовой микроскоп, которые являются основными аналитическими приборами в нанотехнологии.

*Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)* изобретен сотрудниками швейцарского отделения корпорации ИВМ Г. Бингом и Г. Рорером в 1981 г. для исследования структуры и профиля поверхности с атомным разрешением. В основе принципа действия СТМ положена резкая зависимость туннельного тока от ширины потенциального барьера.

Туннельный ток через тонкий вакуумный промежуток между двумя

металлами. На рис. 2.14 представлена энергетическая диаграмма двух одинаковых металлов разделенных вакуумным промежутком.

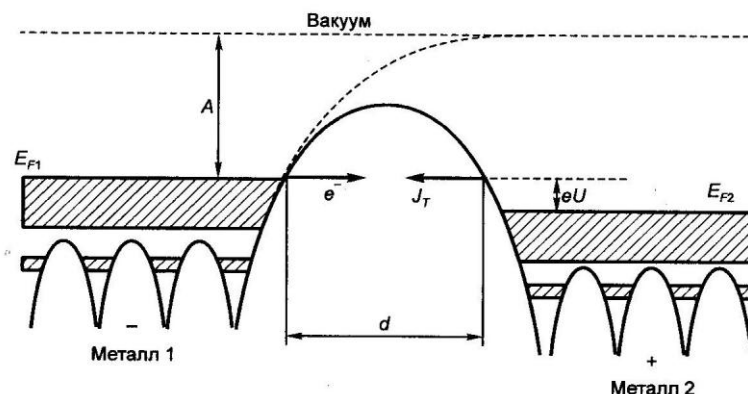


Рис. 2.14. Энергетическая диаграмма двух одинаковых металлов 1-слева и 2-справа.  $d$  - ширина вакуумного промежутка.  $E_{F1}$  - энергия Ферми 1-го металла.  $eU$  - энергия вследствие разности потенциалов.  $J_T$  - туннельный ток. [6]

Пунктирная кривая сверху - потенциальный барьер на границе металла 1 с вакуумом,  $A$  - работа выхода электрона из металла. Между двумя металлами возникает потенциальный барьер ширины  $d$  показанный сплошной кривой. При узком барьере  $d \approx 1-10$  нм электроны могут туннелировать через барьер. При нулевом напряжении туннельного тока нет, т.к. число переходов встречных переходов между металлами 1 и 2 одинаково. Если напряжение  $U \neq 0$ , то энергетические уровни металла 2 понижается относительно уровней металла 1 на величину пропорциональную приложенному напряжению  $E_{F1} - E_{F2} = eU$ . Возникает электрический ток, обусловленный туннельными переходами электронов металла 1 через вакуум на свободные уровни металла 2:

$$J_T = C_1 U \sqrt{\phi} \exp(-\sqrt{C_2 \phi d}),$$

где  $\phi$  - усредненная величина барьера,  $C_1$  и  $C_2$  - постоянные.

Туннельный ток  $J_T$  экспоненциально возрастает при линейном уменьшении ширины барьера.

Принципиальная схема СТМ приведена на рис. 2.15.

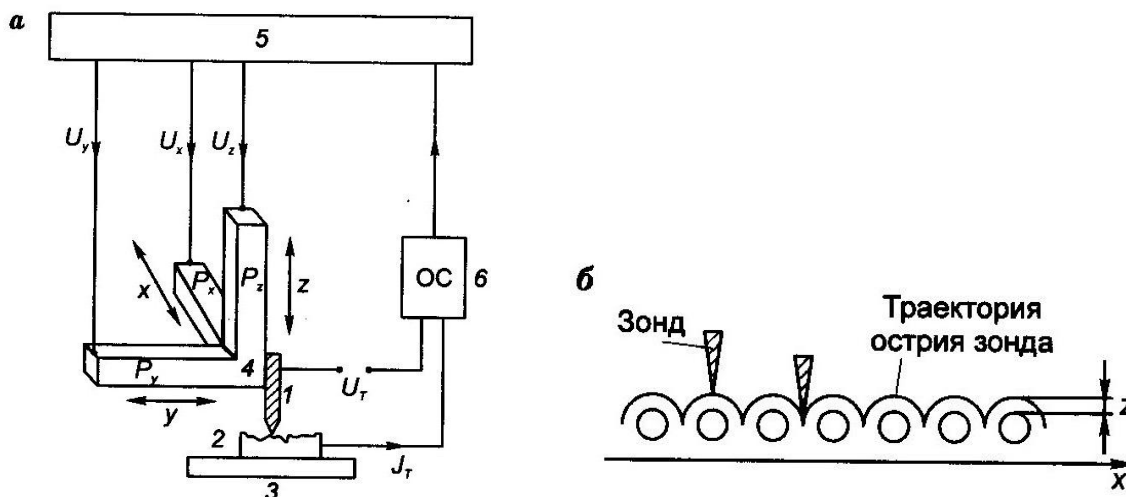


Рис. 2.15. а) Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). [6]

1-металлический зонд, 2- образец, 3-трехкоординатный поверхностный стол, 4-трехкоординатный пьезодвигатель.5-компьютерная система. 6-система обратной связи.  $P_x, P_y, P_z$ -пьезоэлементы,  $U_x, U_y, U_z$ -управляющие напряжения.  $J_T$ -туннельный ток.,  $U_T$ -туннельное напряжение. б) схема движения зонда вдоль оси  $x$  при работе СТМ в режиме постоянного тока.

Металлический зонд 1 перемещается по трем направлениям относительно поверхности образца. Перед началом измерения с помощью трехкоординатного подвижного стола 3 производится грубое позиционирование зонда. Диапазон перемещений стола по трем направления составляет несколько сантиметров, точность позиционирования 0,1-1 мкм. Посредством перемещения стола исследуемый участок образца подводится к зонду на расстояние  $\approx 0,1 \text{ мкм}$ .

Тонкое сканирование и прецизионное вертикальное перемещение зонда осуществляется трехкоординатным пьезодвигателем 4. Пьезодвигатель состоит из трех пьезоэлементов  $P_x, P_y, P_z$ , каждый из которых изменяет свою длину пропорционально приложенному напряжению  $U_x, U_y, U_z$ . При изменении любого напряжения из  $U_x, U_y, U_z$  зонд смещается в соответствующем направлении.

Движением зонда управляет компьютерная система 5. На пьезоэлементы  $P_x, P_y$  подается пилообразное напряжение, задающее сканирование в направлениях  $U_x, U_y$  и задающее сканирование зонда в направлениях  $x$  и  $y$ . Размер скана может быть до нескольких микрометров, длительность записи одного кадра - от 0,5 сек до нескольких минут. Зонд движется вдоль строки (направление  $x$ ), сначала в прямом, потом в обратном направлении. Затем переходит на следующую строку (направление  $y$ ). Запись информации с зонда производится на прямом проходе.

В рабочем режиме расстояние между зондом и образцом по оси  $z$  контролируется системой обратной связи 6. На двигатель  $P_z$  подается напряжение обратной связи  $U_z$ . Тогда двигатель подводит зонд к поверхности образца на такое расстояние, при котором туннельный ток  $J_T$  достигает заданной величины. Типичные значения туннельного промежутка  $d \approx 0,5-1 \text{ нм}$ , значения тока  $J_T \approx 1-10 \text{ нА}$ ,  $U_T \approx 0,1-10 \text{ В}$ .

Наиболее часто СТМ работает в *режиме постоянного тока*, когда  $J_T = J_{T_0} = \text{const}$ . Постоянство тока поддерживается системой обратной связи, в которой значение  $J_T$  сравнивается с заданным  $J_{T_0}$ . С выхода обратной связи на пьезодвигатель  $P_z$  подается напряжение  $U_z$ , под действием которого двигатель поднимает зонд на выступом или опускает над впадиной, до тех пор, пока ток не достигнет постоянного значения  $J_{T_0}$ . Схема движения зонда при сканировании в направлении  $x$  показана на рис. 2.15 б.  $z$  - расстояние между зондом и поверхностью (туннельный промежуток).

*Формирование изображения.* Значения функции  $z(x, y)$  для каждой пары координат  $(x, y)$  поступают в компьютерную систему сбора, визуализации и

анализа данных. Совокупность величин  $x, y$  обычно представляет квадратную матрицу состоящую из  $256 \times 256$  элементов. После обработки данных по специальным программам производится их визуализация средствами компьютерной графики. Изображения бывают двумерными (2D) и трехмерными (3D). При 2D-визуализации каждой точке поверхности ставится в соответствие определенный цветовой фон. Выступы - светлые тона, впадины - темные тона. Остальные точки - промежуточные тона. На рис. 2.16 вверху, представлено первое изображение поверхности кремния с атомным разрешением, полученное Биннингом и Рорером с помощью их СТМ.

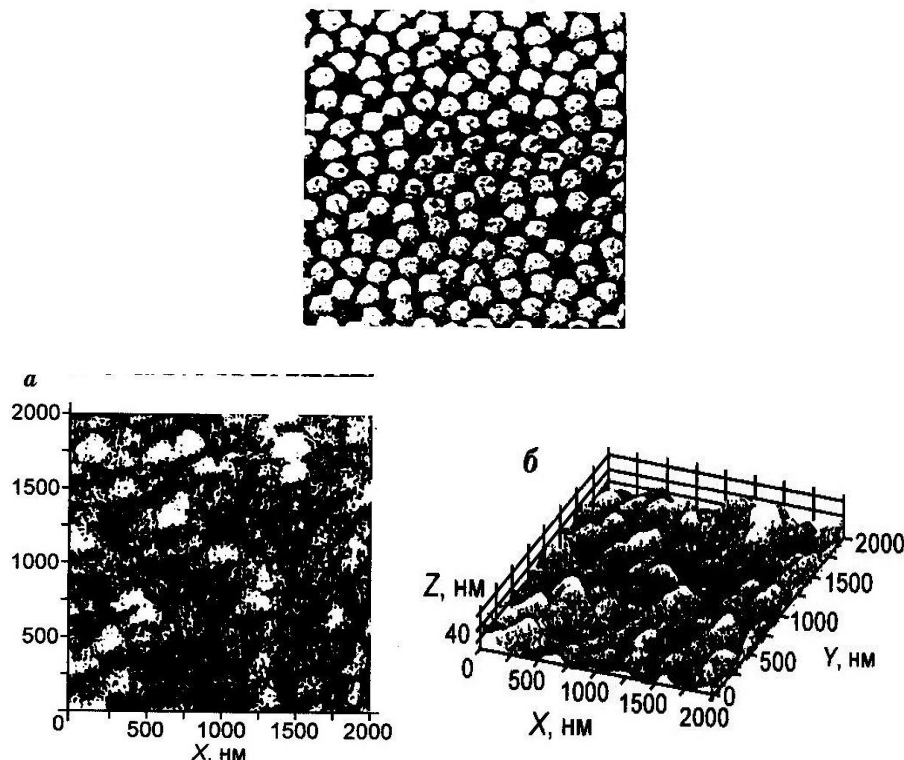


Рис. 2.16. (а) – Двумерное изображение в туннельном микроскопе эпитаксиальной пленки  $PbSe$ , (б) -То же трехмерное изображение. [6]

При 3D - визуализации изображение поверхности  $z(x, y)$  строится в аксонометрической поверхности. Дополнительно моделируются условия подсветки поверхности точечным источником, расположенным в некоей точке пространства над поверхностью.

**Характеристики СТМ.** Разрешение по нормали к поверхности составляет  $\approx 0,05$  нм при изменении  $z$  на  $0,1$  нм, туннельный ток меняется на порядок. Для острия из монокристалла вольфрама с осью [111] кончик имеет форму пирамидки, завершающейся 1-3 атомами. Если на конце находится один атом, СТМ дает предельное (атомное) разрешение позволяющее «видеть» отдельные атомы. Обычно разрешение достигается 1 нм.

Зонды СТМ проводящие, металлические с радиусом  $\approx 10$  нм из вольфрама, сплава иридия с платиной. Мягкие – золото. Вольфрамовые зонды получают электрохимическим методом; или косым перерезыванием ножницами сплава  $PtIr$ .

*Недостаток СТМ.* исследуются только проводящие поверхности. Регистрируются не атомы, а распределение электронной плотности на поверхности. Применяется для металлов, сплавов, сверхпроводников и полупроводников.

*Преимущества СТМ.* Можно исследовать магнитную топографию поверхности на уровне отдельных спинов.

## 2.9.2. Нанотехнологии на основе СТМ

*Манипуляция атомами и молекулами* осуществляется:

1. Силами Ван дер Вальса, или короткодействующими силами химической связи на близких расстояниях.

2. Кулоновскими силами электрического поля (в туннельном зазоре в области острия создаются поля до  $10^8 \text{ В/см}$ ), достаточными для вырывания атома с поверхности.

3. Неупругим туннелированием электронов. При столкновении с атомами поверхности туннелирующие электроны вызывают электронное или колебательное возбуждение молекулы, что может сопровождаться десорбцией, диссоциацией, или изменением конфигурации молекулы.

Горизонтальное перемещение атомов за счет взаимодействия зонда с атомами поверхности. Схема перемещения приведена на рис. 2.17.а.

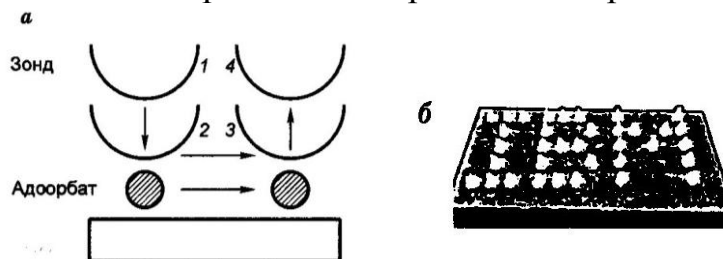
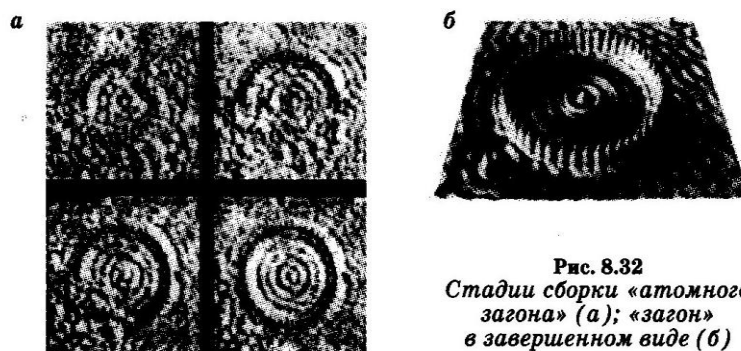


Рис. 2.17. а) схема перемещения атома адсорбата по поверхности подложки. [6]. б) аббревиатура «IBM» выполненная методом перемещения атомов ксенона на поверхности пластины никеля.

Зонд помещается над выбранным атомом адсорбата (положение 1) и подводится к нему на такое расстояние 2, чтобы сила притяжения атом к зонду была достаточна для следования атома за зондом. Далее зонд с атомом перемещается до заданного положения 3. Затем зонд поднимается положение 4, атом остается на новом месте поверхности. Так было написано название «IBM» атомами ксенона на поверхности кристалла никеля. Высота каждой буквы  $5 \text{ нм}$ . Скорость движения зонда  $4 \text{ нм/сек}$ . Температура  $4 \text{ К}$ .



**Рис. 8.32**  
Стадии сборки «атомного  
загона» (а); «загон»  
в завершённом виде (б)

Рис. 2.18. Внизу а) стадии сборки «атомного загона», б) загон в завершённом виде внутри видны дифракционные кольца.

Другой пример атомной сборки – «квантовый загон» для электрона. см. рис. 2.18.б. Загон образован 48 атомами железа на поверхности пластинки кремния. Радиус кольца из атомов железа-7,3 нм. Концентрические кольца внутри загона - стоячие волны де Бройля электрона захваченного этой ловушкой. Светлые кольца соответствуют максимумам интенсивности волн де Бройля.

#### *Нанолитография на основе СТМ.*

В нанотехнологиях с применением СТМ производится локальная модификация поверхности в нанометровом масштабе посредством локального воздействия зондом на поверхность. Используются различные процессы взаимодействия зонда с поверхностью. Эти процессы происходят при следующих условиях:

- Наличия локальных электрических полей с напряженностью  $10^8$  В/см. в областях  $\square 20$ нм на поверхности.

- Высокие плотности токов электронной эмиссии с острия  $>10^8$  А/см<sup>2</sup>.

- Локальным разогревом подложки сверхплотным электронным пучком.

- Полевое испарение атомов с зонда или подложки под действием электрического поля.

- Локальные химические реакции в газовых или жидких средах.

### **2.9.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)**

*Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ).* Сконструирован Г. Биннингом с сотрудниками в 1986 г. В АСМ силовое взаимодействие между зондом и поверхностью используется для получения сигнала. В рассматриваемом варианте используются межатомные силы притяжения и отталкивания. Здесь проводимость подложки роли не играет и можно осуществлять измерения на проводящих материалах, а также на диэлектриках, органических и биологических материалах. АСМ более универсален, чем СТМ.

Принцип работы АСМ показан на рис. 2.19.а. Поверхность образца 1 сканируется зондом 2. Зонд крепится на очень чувствительной к деформации консоли 3, которую называют *кантилевером*. Основание кантилевера 4 скреплено с трехкоординатным пьезосканером, состоящим из трех пьезоэлементов, которые управляются тремя напряжениями как в СТМ.

*Контактный режим работы кантилевера.* На рис. 2.19.б представлена сила межатомного взаимодействия между острием зонда и поверхностью.

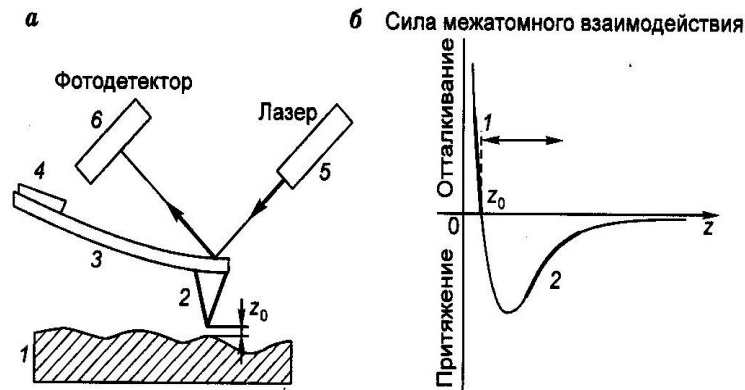


Рис. 2.19. а) Схема зондового датчика атомного силового микроскопа и оптической регистрации изгиба кантилевера. б) График зависимости силы межатомного взаимодействия от расстояния  $z$  между концом зонда и поверхностью. [6]

Моделью взаимодействия является потенциал Леннарда - Джонса. При сближении издалека между ними возникает сила притяжения (область 2). На некотором расстоянии электронные облака атомов начинают отталкиваться силой электростатического отталкивания. На расстоянии  $z_0 \approx 0,2 \div 0,4$  нм эти силы уравниваются. При сближении  $z < z_0$  суммарная сила становится положительной, отталкивающей (атомы вступили в контакт). Если прижимать зонд к образцу упругой силой кантилевера, то он станет изгибаться, но расстояние между острием и поверхностью не изменится и остается практически равным  $z_0$ .

В контактном режиме обеспечивается постоянство силы действующей на зонд. Оператор задает определенную величину прогиба кантилевера. Обозначим её  $\Delta z_0$ . Если при сканировании зонд встречает впадину или выступ, то прогиб меняется на величину  $\Delta z$ . Оптическая система АСМ это регистрирует. Луч лазера 5 отражается от верхней поверхности кантилевера и попадая в фотодетектор 6 (полупроводниковый диод), регистрирующий фототок при изгибе консоли. Значение фототока поступает в систему обратной связи, которая изменяет напряжение  $U_z$  на пьезодвигателе, который поднимает или опускает кантилевер с зондом в зависимости от знака разности  $\Delta z_0 - \Delta z$ . Таким образом, прогиб кантилевера поддерживается постоянным и равным  $\Delta z_0$ .

При сканировании напряжение на  $z$ -пьезодвигателе записывается в память компьютера. Визуализация изображения поверхности аналогична рассмотренному для СТМ. Контактный режим используется для исследования поверхностей с высокой твердостью и прочностью. Недостаток режима – вероятность повреждения зонда.

*Бесконтактный режим работы кантилевера.* Используются межатомные силы притяжения в области 2 (см. рис.2.19 «склон до дна ямы»). Расстояния от острия до поверхности  $z \approx 5 \div 10$  нм. В области расстояний, соответствующих



бесконтактному режиму наклон кривой меньше, чем в области отталкивания. Поэтому при изменении расстояния между острием и образцом кантилевер отклоняется значительно меньше, чем в контактном методе.

Применяется резонансный метод. Используется дополнительный пьезоэлемент, который вызывает колебания кантилевера на частоте (обычно 0,2-0,3 МГц) близкой к его собственной (резонансной частоте) с амплитудой в несколько нанометров. Величина резонансной частоты зависит от наличия внешней силы, поэтому при сканировании происходит изменение резонансной частоты из-за изменения расстояния  $z$ . Система обратной связи поддерживает резонансную частоту постоянной, опуская или поднимая кантилевер, когда зонд находится над впадиной или выступом. Так сохраняется среднее расстояние между острием и поверхностью. Данные о вертикальных перемещениях сканирующего устройства используются для формирования изображения.

Преимущества бесконтактного режима - возможность работы с мягкими и эластичными материалами и материалами, свойства которых меняются при касании зонда (полупроводниковые кристаллы и структуры). Если на поверхности имеется несколько монослоев воды, то в контактном режиме АСМ дает изображение поверхности, а в бесконтактном режиме - изображение слоя воды.

*Полуконтактный режим работы кантилевера (режим обстукивания).* Кантилевер колеблется на резонансной частоте с большой амплитудой (от несколько десятков до 100 нм) и в амплитуде касается поверхности (обстукивает её). При сближении зонда и образца происходит изменение резонансной частоты колебаний и увеличивается их демпфирование (затухание) за счет ударов о поверхность. Это приводит к уменьшению частоты колебаний. Система обратной связи поддерживает амплитуду колебаний постоянной, поднимая или опуская кантилевер. Данные о вертикальных перемещениях кантилевера используются для формирования изображения.

В режиме «обстукивания» достигается атомное разрешение. Вероятность повреждения меньше чем в контактном режиме, так как давление зонда на несколько порядков слабее и зонд не цепляется за неровности поверхности. Чтобы зонд мог проходить через слой воды до поверхности подниматься обратно, вертикальная сила должна быть больше капиллярной силы.

*Разрешающая способность АСМ.* Силы взаимодействия атомов острия и поверхности быстро уменьшаются с расстоянием, вертикальное разрешение ограничено собственными шумами системы детектирования и тепловыми флуктуациями кантилевера. Вертикальное разрешение не хуже 0,1 нм. В горизонтальной плоскости разрешение зависит от радиуса острия зонда, расстояния между зондом и поверхностью, от сил взаимодействия упругости образца. С помощью АСМ получают изображения кристаллических поверхностей с реальным атомным разрешением  $\approx 0,1 \div 1$  нм.

*Зондовые датчики АСМ.* Зондовый датчик АСМ - это кантилевер с зондом на конце его параметры: радиус кривизны острия зонда  $R \approx 10$  нм. Длина острия 3–15 нм. Форма кантилевера прямоугольная и V-образная.

Коэффициент упругости (жесткость)  $k$  определяет чувствительность кантилевера т.е. соотношение между силой действующей на зонд и отклонением кантилевера (аналог силы упругости)  $|F| = k \Delta z$ .

Собственная (резонансная частота изгибных колебаний)  $\omega$  важна для выбора колебательных режимов работы АСМ.

Из *модифицированных зондов* рассмотрим зонд с углеродной трубкой с закрытыми концами. Нанотрубка диаметром около 0,5 нм прикрепляется к кремниевому зонду. При сканировании она, касаясь поверхности, изгибается, не ломаясь, и защищает зонд и обеспечивает более высокое разрешение.

Кантилеверы можно использовать в качестве *сенсоров*. Термически чувствительный кантилевер покрыт пленкой с коэффициентом теплового расширения большим, чем у тела кантилевера. Такой кантилевер изгибается при изменениях температуры на  $10^{-5}$ К.

Кантилеверы с прикрепленной биомолекулой на кончике острия обнаруживает отдельные молекулы в растворе.

#### 2.9.4. Применение АСМ в нанотехнологиях

АСМ - многофункциональный аналитический инструмент для исследования структуры поверхностей, распределения приповерхностных силовых и температурных полей, распределения величин характеристик физических свойств с нанометровым и атомным разрешением. АСМ - инструмент локальной модификации поверхности и для нанолитографии. Структуру непроводящих поверхностей можно исследовать только с помощью атомного силового микроскопа.

*Диагностика приборных структур.* Разновидность АСМ - электронно-силовой микроскоп (ЭСМ) определяет распределение электрического поля на и емкости на поперечных сколах слоистых структур. Так определяют положение и протяженность  $p-n$ -перехода в лазерных гетероструктурах и распределение инжектированных носителей в волноводной области.

В электронной промышленности АСМ используется для контроля качества матриц цифровых видеодисков и самих видеодисков, а также для пластинок для интегральных микросхем.

*Диагностика эпитаксиальных пленок.* Данные о структуре поверхности эпитаксиальных пленок, границ между слоями, типах и распределениях дефектов, их зависимостей от условий роста позволяют исследовать механизмы роста и определять их оптимальные режимы.

АСМ позволяет определить размеры и формы квантовых точек, их распределение и их количество на единицу площади поверхности. На рис. 2.20 приведены АСМ-изображения показывающие влияние условий роста на формирования самоорганизованных массивов квантовых точек германия на поверхности кремния (100). Рис. 2.20. *а, б, в* соответствуют росту слоев германия при  $700^{\circ}$  С ; осаждено 5,5 ,9 и 11 монослоев германия соответственно. На рис. 2.20. *г, д, е* показаны результаты осаждения девяти монослоев +германия при температурах 600, 700,  $750^{\circ}$  соответственно. Такая информация

необходима для создания структуры лазеров на квантовых точках и фотопреобразователей.

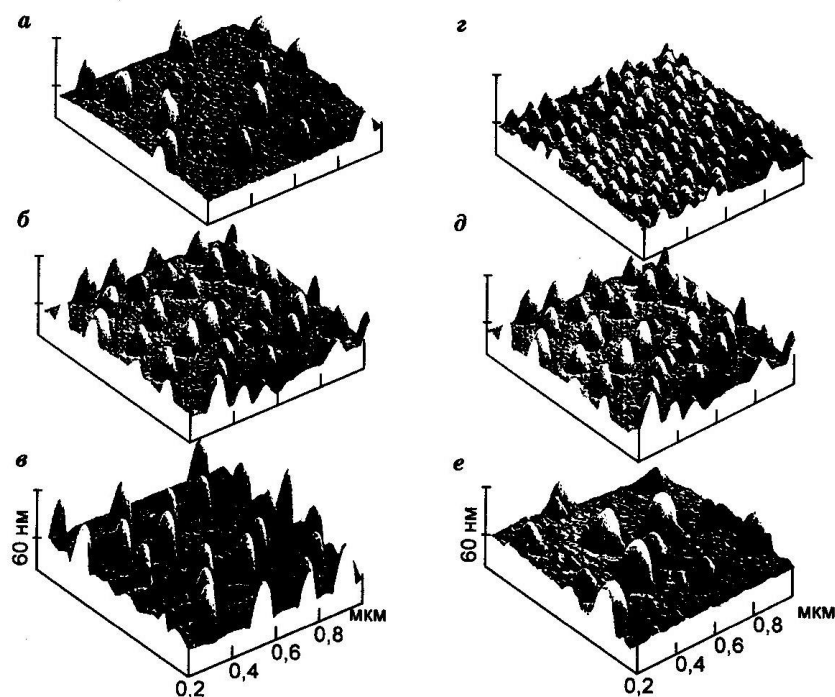


Рис. 2.20. Влияние условий эпитаксиального роста на формирование самоорганизованных массивов квантовых точек германия на поверхности кремния (100). а) Осаждено 5,5 слоев германия, б) осаждено 9 монослоев германия, в) осаждено 11 монослоев. Все при 700 С. г) Осаждено 9 слоев *Ge* при температуре 600 С, д) 9 слоев при 700 С, е) 9 слоев при 750 С. [6]

Эти примеры свидетельствуют, что АСМ - мощное средство исследования полупроводниковых материалов и наноструктур при нанометровом разрешении.

Существуют также *электросиловая зондовая микроскопия*, в которой используется локализованное электрическое поле между кончиком зонда и образцом. Образуется конденсатор из зонда и поверхности. В *магнитно-силовой зондовой микроскопии* используется покрытый тонким слоем ферромагнетика (железо, кобальт) зонд и намагниченная поверхность. Взаимодействуют магнитный домен на конце зонда и магнитные домены исследуемой поверхности.

### 2.9.5. Нанолитография на основе АСМ

Локальная модификация поверхности и нанолитография производятся механическим воздействием зонда на поверхность или полевой эмиссией с зонда, или локальными электрохимическими реакциями в методе локального анодного окисления.

*Механическая наномодификация* производится непосредственным механическим воздействием острия зонда на поверхность контактным методом. Для нетвердого арсенида галлия *GaAs* глубина только 2 нм. На рис. 2.21 приведено АСМ-изображение поверхности *GaAs* с линиями, полученными механическим воздействием на зонд. Сила давления увеличивалась, с левого

нижнего угла к правому верхнему углу в течение 100 мс, для каждой линии. Видно, что глубина остается постоянной (2 нм), ширина линии увеличивается.

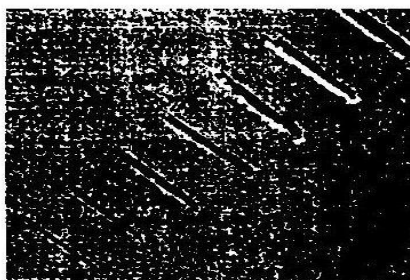


Рис. 2.21. АСМ - изображение поверхности пластины арсенида галлия с линиями механической модификации (площадь сканирования  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ ) [6]

*Локальное анодное окисление.* Предпочтительно используется АСМ с проводящим зондом, чем СТМ., т.к. дает большую толщину окисла и одновременно диагностирует его диэлектрическую поверхность. Процесс локального анодного окисления применяется для модификации поверхности металлов (*Ti, Ta, Al*), полупроводников (*Si, GaAs*) и полупроводниковых гетероструктур, для изготовления активных элементов нанoeлектроники. Принципиальная схема метода анодного окисления представлена на рис. 2.22.

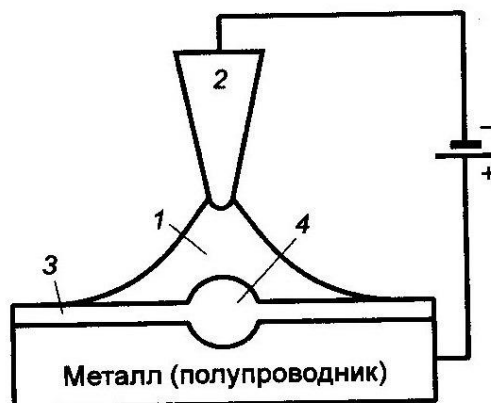
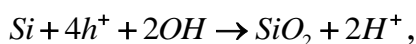


Рис. 2.22. Принципиальная схема метода локального анодного окисления: 1-соединяющий мениск, 2-зонд, 3- слой естественного окисла, 4-анодный окисел. [6]

Процесс проводят в обычных атмосферных условиях, без погружения системы «зонд-подложка» в жидкость. Во влажной атмосфере на поверхностях зонда и подложки всегда имеется несколько монослоев адсорбированной воды. На рис. 2.22 показано, что монослои образуют соединяющий мениск 1 при сближении. Зонд 2 имеет отрицательный потенциал  $\sim 10\text{В}$  относительно подложки из анодоокисляемого материала. При наличии тока между металлическим *Me* зондом и полупроводниковой *Si* подложкой протекают электрохимические реакции анодирования подложки



и реакция окисления кремния



где  $e^-$  - электроны,  $h^+$  - дырки.

3- слой естественного окисла. 4-анодный окисел, образующийся под зондом. На начальной стадии процесса электроны туннелируют с зонда на подложку через слой естественного окисла. Ионы  $H^+$  и ионы  $OH^-$ , которые образуются в мениске в результате гидролиза воды и двигаются сквозь оксид под действием электрического поля. На поверхности раздела  $Si/SiO_2$  ионы  $OH^-$  реагируют с дырками  $h^+$ . Доставка воды в зазор между зондом и подложкой осуществляется под действием электрического поля с напряженностью  $E \approx 10^7 \text{ В/см}$ . Поле оказывает ориентирующее действие на полярные молекулы воды, что приводит к локальному снижению давления насыщенны паров  $H_2O$ , пресыщению паровой фазы и доставке воды в мениск.

Процесс окисления идет вглубь подложки. Из-за присутствия кислорода объем окисленного вещества больше исходного объема. Окисленные линии разбухают и выступают над поверхностью на несколько нанометров. Это позволяет видеть окисление с помощью АСМ.

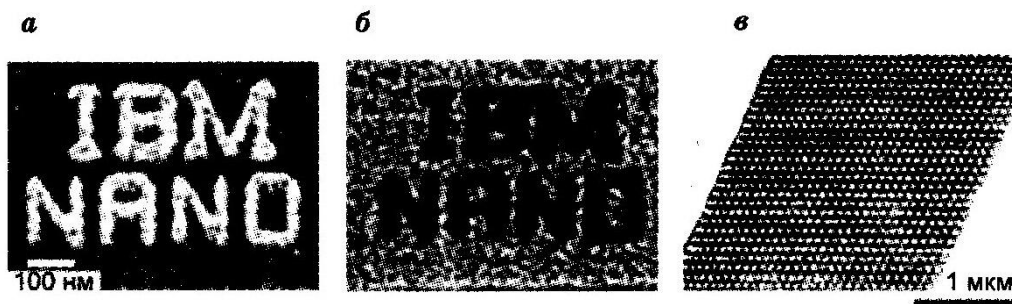


Рис. 2.23. Надпись на поверхности кремния. а - выступы после анодного травления, б - впадины после избирательного травления окисла, в - массив точек окисла. [6]

На рис. 2.23.а представлена надпись сделанная проводящим зондом АСМ. На рис. 2.23.б поверхность после травления. На рис 2.23.в приведен массив точек окисла, диаметр точек 44 нм, высота 1,2 нм. Точки расположены на расстоянии 60 нм друг от друга. Они получены подачей импульса напряжения 14 В при сканировании зонда (обратная связь в импульсе отключалась.)

Процесс проводят в контактном и бесконтактном режимах. Для создания проводящих кантиливеров применяют проводящие покрытия ( $Pt, Au, W_2C, TiO_{2-x}$ ) на кремниевых и нитридных кантилеверах.

*Перьевая нанолитография* (метод нагруженного пера, нанописьмо). Предложен в 1999 г. «Перо» - зонд АСМ. «Бумага» – подложка, «чернила» - жидкие органические вещества или их растворы.

Зонд АСМ рисует чернилами на поверхности подложки. Диапазон ширины линии - от 10нм до 1мкм. Скорость движения зонда при записи от нескольких нанометров в секунду до 100 нм/сек. Метод медленный, но эффективный для создания прототипов различных приборов, и биотехнологии, фармацевтике и для исследования белков и ДНК.

Схема процесса перьевой нанолитографии приведена на рис. 2.24.

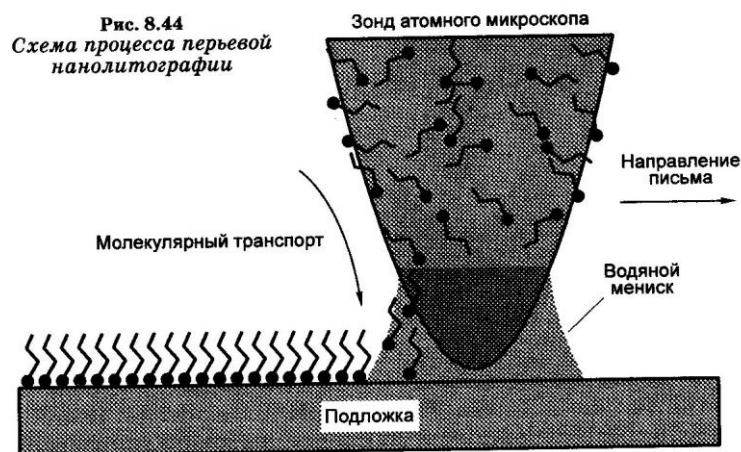


Рис. 2. 24. Схема процесса перьевой нанолитографии. [6]

На зонд АСМ наносится  $\approx 5$  нм вещество «чернил» осаждением из пара или погружением в раствор с последующей сушкой. Молекулы вещества показаны волнистыми линиями. В атмосферных условиях на поверхностях зонда и подложки всегда имеется несколько монослоев адсорбированной воды, которые образуют мениск при контакте. Форма мениска зависит от относительной влажности и смачивающих свойств подложки и зонда. Молекулы осаждаемого вещества посредством диффузии переносятся через мениск и осаждаются на подложке. Зонд движется, вдоль подложки, создавая рисунок. Возможно перетекание жидкости с зонда на образец под действием капиллярных сил.

Молекулы «чернил» должны химически связываться с поверхностью подложки, образуя упорядоченные самоорганизованные слои. Тогда нанесенный рисунок прочен и не расплывается. Химическая связь образуется между атомами серы *S* или селена *Se* и золотой *Au* подложкой.

В качестве «чернил» для золотых подложек используются 1-октадеканетиол (ОДТ) и 12-меркаптогексадеканойдная кислота (МНА).

*Разрешающая способность* (минимальная ширина линий) зависит от радиуса кривизны острия зонда, скорости движения зонда при записи, относительной влажности. Минимальное расстояние между линиями  $\approx 5$  нм. Линии имеют ширину от 15 нм до нескольких сотен нанометров.

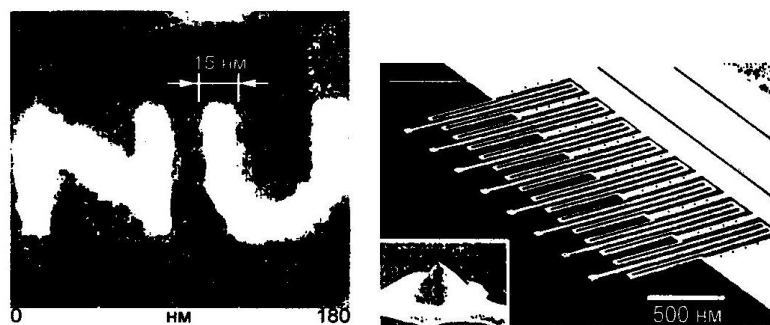


Рис. 2.25. Слева: «перьевая» запись молекулами МНА на поверхности золота. Справа: СЭМ-изображение литографического устройства с 8 кантилеверами. [6]

На рис. 2.25 приведено изображение литографического устройства с 8 кантилеверами, изготовленного из единого монокристалла кремния методами микроэлектронной технологии. Устройство дает ширину линий 60 нм при скорости записи 0,5 мкм/с, расстояние между кантилеверами -350 нм.

Существует наномеханическое устройство сверхплотной записи данных «Miilipede» («Многоножка»). Плотность записи - 0,186 Тбит/см<sup>2</sup>, размер области записи 6,3×6,3 мкм<sup>2</sup>. Основным инструментом записи/чтения матрица содержащая 64×64 кантилевера с зондами информация хранится в виде последовательностей мест с углублениями («1») и мест с их отсутствием («0»). Углубления записаны на полимерных пленках нанометровой толщины.

На рис. 2.26 приведена сканирующая электронная микрофотография чипа с матрицей 32×32 кантилевера. На изображении чипа показаны нагревательные элементы с каждой стороны матрицы и четыре температурных датчика в углах матрицы. Они позволяют контролировать разность температур между матрицей и средой в 1°С. На рис. 2.26 втором слева, увеличенное изображение секции матрицы кантилеверов. На рис. 2.26 третьем слева, показаны ячейки отдельного П-образного кантилевера. Справа зонд кантилевера в двух увеличениях. Перекладина в П-образном кантилевере представляет собой нагревательную платформу из высокоомного кремния. Светлой точкой отмечено расположение зонда. Ноги П-образного кантилевера, это *x*- и *y*- выводы из низкоомного кремния.

Способ записи – термомеханический. Через кантилевер создается локальное давление на слой полимера и одновременно производится локальный нагрев полимера протеканием тока по П-образному кантилеверу.

В процессе записи на адресную строку в матрице кантилеверов на 20 мкс подается отрицательное смещение, одновременно на столбцы подаются входные данные от мультиплексора. Для «1» положительное смещение, для 0-земля, ток идет через все кантилеверы строки. Фиксируют «1» только кантилеверы с положительным смещением. Ток, идущий через заземленные кантилеверы, недостаточен для размягчения резиста, и эти кантилеверы записывают «0».

В процессе чтения на адресную строку подается отрицательное смещение, а на столбцы-земля (через предохранительный резистор 10 кОм) и кантилеверы поддерживают слабо нагретыми. Во время сканирования измеряют напряжения на резисторах, что позволяет считывать записанные данные.

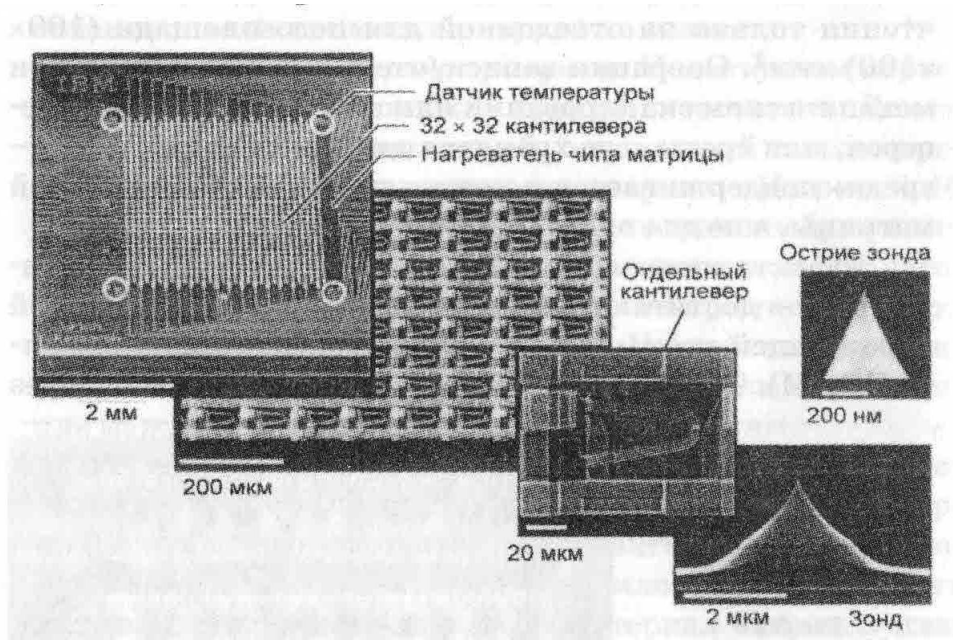


Рис. 2.26. Слева направо: Увеличенное изображение секции матрицы 32×32 кантилеверов, ячейки отдельного П-образного кантилевера, Зонд кантилевера, и выше острие зонда. [6]

## 2.10. Методы исследований и измерений наноструктур

### 2.10.1. Рентгеновский структурный анализ (РСА)

*Рентгеновский структурный анализ* – методы исследования атомного строения вещества по распределению в пространстве интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Для кристаллических материалов РСА позволяет устанавливать координаты атомов с точностью 0,1 -0,01 нм.

Большинство наноматериалов имеет кристаллическую структуру. Для нанокристаллов важны кубические ячейки и гексагональные. Для определения расстояния между атомами используют дифракцию рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Пучок направляют под углом на кристалл и вращают кристалл в большом диапазоне углов. Используется условие Вульфа-Брегга для дифракционных максимумов.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

На рис. 2.27. показана рентгенограмма дифракции на нанокристаллическом нитриде титана  $TiN$  с размером зерна  $\square$  2–15 нм. Длина волны  $\lambda = 0,07093$  нм. Это  $K_{\alpha}$ - линия излучения молибдена. Нитрид титана кристаллизуется в гранецентрированную решетку типа  $NaCl$  с постоянной решетки  $a = 0,42417$  нм.



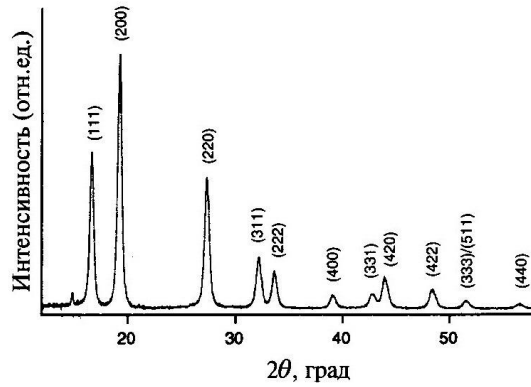


Рис. 2.27. Данные рентгеновской дифракции на нанокристаллическом нитриде титана  $TiN$  с размером зерна  $\square 2-15$  нм. [1]

### 2.10.2. Масс-спектрометрия

Определение размеров частиц менее 2 нм удобно измерять масс-спектрометром. На рис. 2.28 показана схема масс-спектрометра. Электроны, испускаемые разогретым катодом в ионизационной камере, ионизируют наночастицы. Наночастицы становятся положительными ионами, ускоряются разностью потенциалов между выталкивающей и ускоряющей пластинами. Затем фокусируются системой линз, проходят щель диафрагмы и поступают в масс-анализатор. Магнитное поле анализатора ориентированно перпендикулярно плоскости рисунка. Действие силы Лоренца, искривляет пучок ионов на  $90^\circ$ . Он попадает на коллектор ионов. Отношение массы частицы к её заряду определяется формулой  $\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V}$ .

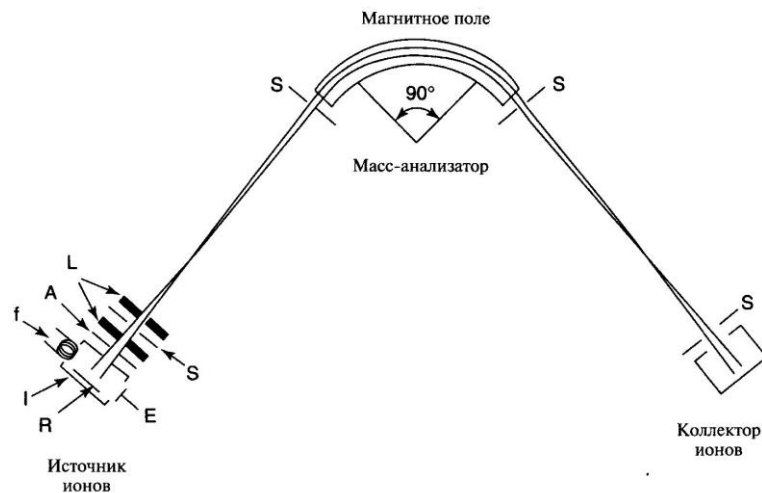


Рис. 2.28. Схема масс-спектрометра, использующего  $90^\circ$  магнитный масс-анализатор. А - ускоряющая пластина, E - электронная ловушка, f - нить накаливания, I - ионизационная камера, L - фокусирующие линзы, R - отражатель частиц, S - щели. Магнитное поле в масс-анализаторе перпендикулярно плоскости рисунка. Вся система находится в глубоком вакууме. [1]

В масс-спектрометре на основе измерения времени пролета, каждый ион получает одинаковую кинетическую энергию в ионизационной камере. Легкие ионы раньше тяжелых ионов достигают детектора. Так достигается разрешение по массе.

На рис. 2.29 показан время пролетный масс-спектр сажи, полученной лазерным испарением мишени, состоящей из лантана и углерода, для различных стадий её очищения. Цель - выделение эндоэдрического фуллера  $LaC_{82}$ .

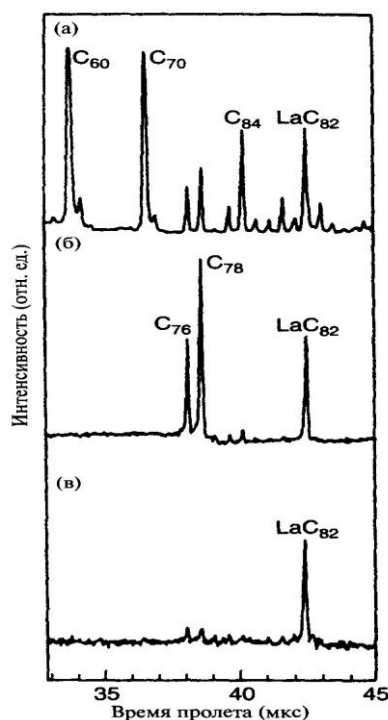


Рис. 2.29. Время пролетный масс-спектр сажи. а) первоначальный экстракт сажи., б) фракции выделенные на хроматографической колонке, в) вторая фракция полученная с целью выделения эндоэдрического фуллера  $LaC_{82}$ . [1]

### 2.10.3. Электронная спектроскопия

Все методы спектроскопии (оптической, ультрафиолетовой, инфракрасной, рентгеновской, электронной и др.) основаны на спектральных измерениях величин пропускания, поглощения, отражения и испускания.

*Электронная микроскопия* - важный метод анализа пространственных элементов наноструктур. Он позволяет получать прямые изображения образца, из которых извлекается информация о морфологии образца. Основной является *просвечивающая электронная микроскопия*. Для получения кристаллографической информации о приповерхностных слоях материала используется методика дифракции низкоэнергетических ( $E = 10 \div 100$  эВ) с

длиной волны де Бройля  $\lambda \equiv \frac{h}{p} = \frac{1,226}{\sqrt{E}}$ . Электрон с энергией 25,2 эВ имеет  $\lambda = 0,2442 \text{ нм}$  при постоянной решетки арсенида галлия 0,565 нм.

В просвечивающем электронном микроскопе электроны из электронной пушки падают на образец, рассеиваются после прохождения, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную проекторную линзу и дают изображение на экране. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной сравнимой с длиной свободного пробега электрона в пленке. См. Рис. 2.30.

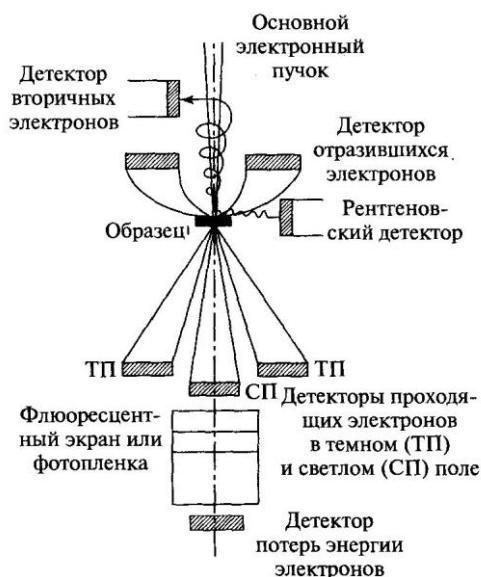


Рис. 2.30. Схема просвечивающего электронного микроскопа. Изображение на светлом поле (СП) на детекторе получается, если апертура пропускает основной не отклоненный пучок.[1]

#### 2.10.4. Оптическая спектроскопия

Основное назначение оптического спектрального анализа - определение элементного и молекулярного состава исследуемого вещества по его спектрам. В атомном эмиссионном спектральном анализе определяют элементный химический анализ образца. Путем сильного разогрева пробы в пламени вещество переводят в атомарное состояние и исследуют полученный спектр монохроматором. Метод применяют при контроле качества особо чистых веществ, сплавов, материалов полупроводниковой техники и фотоники.

Максимальное разрешение, достигаемое в оптической микроскопии составляет 200 нм, что является недостаточным для исследования наноструктур. Однако в оптической микроскопии используют фотолюминесценцию от нанообластей биологических микроструктур с последующей компьютерной обработкой массива светящихся точек. Это позволяет достичь разрешения нанодиапазонного разрешения при исследовании биологических микроструктур.

### 2.10.5. Инфракрасная и рамановская спектроскопия

Расстояния между колебательными уровнями энергии молекул и атомов в твердых тела лежат в инфракрасном диапазоне (ИК) электромагнитных волн с длиной  $0,76 \div 2 \text{ мм}$  или частот  $(2 \div 12)10^{13} \text{ Гц}$ .

Современные ИК-спектрометры воздействуют на образец излучением с широким диапазоном. Полученные отраженные от поверхности образца сигналы обрабатываются преобразованием Фурье. Получается Фурье-преобразованный ИК-спектр. На рис. 2.31 показан спектр нанопорошка нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с линиями поглощения гидроксильных  $\text{Si}-\text{OH}$ , амино-  $\text{Si}-\text{NH}_2$ , амидо-  $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$  групп на поверхности.

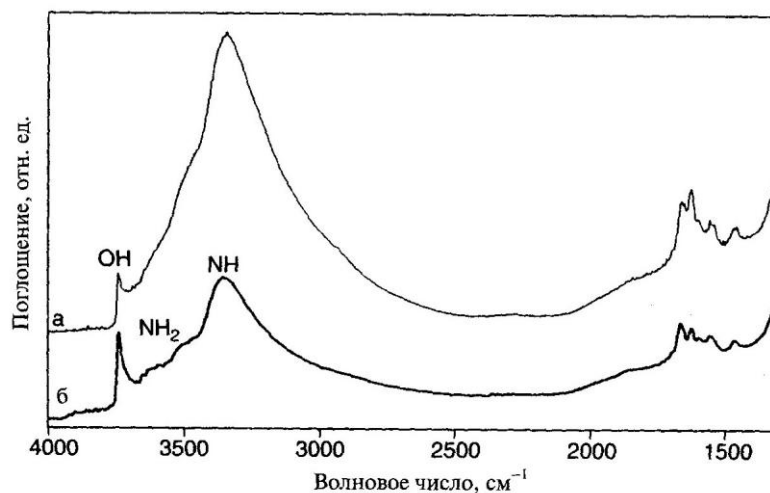


Рис. 2.31. а) Фурье-преобразованный инфракрасный спектр нанопорошка нитрида кремния при комнатной температуре в условиях вакуума. б) Тот же спектр после активации при 773 К.[1]

*Комбинационное рассеяние Рамана-Мандельштама* – рассеяние света в газах жидкостях и твердых телах на частотах отличающихся от частот первичного падающего света. Рассеянный свет наблюдают под углом 90 градусов к направлению падающего света. В рамановской спектроскопии измеряют разность между частотами падающего и рассеянного света. Эта разностная частота совпадает с частотой колебаний фононной моды оптической ветви, лежащей в ИК-области спектра ( $400 \text{ см}^{-1}$  или частот  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ). На рис. 2.32 показано уширение рамановского спектра наночастиц германия, введенных в тонкопленочную подложку из окиси кремния.

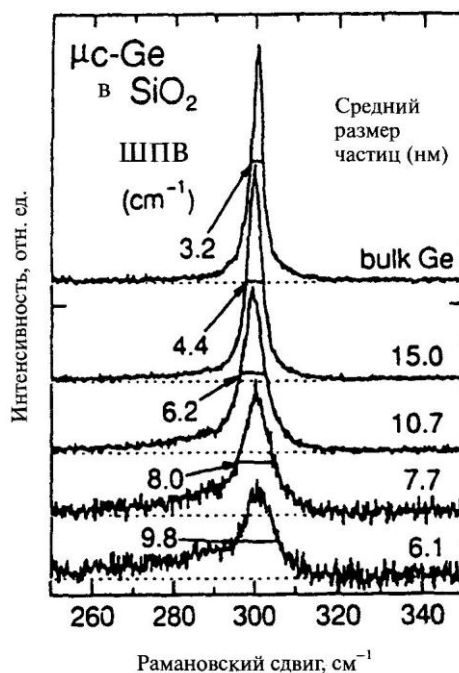


Рис. 2.32. Зависимость рамановского спектра микрокристаллов германия ( $\mu_c - Ge$ ) внедренных в тонкую пленку  $SiO_2$ . На кривых приведены средний размер частиц и ширина пика на полувысоте (ШПВ) для каждого образца.[1]

На рис. 2.33 показаны ИК и рамановские спектры твердого фуллерена  $C_{60}$ , каждая линия помечена волновым числом в обратных сантиметрах  $cm^{-1}$ .

Фононы акустической ветви, дающие рассеяние Брюллиэна лежат в диапазоне  $0,5 cm^{-1}$  или гигагерцовом диапазоне  $1,5 \cdot 10^{10} гц$ . Брюллиэновское рассеяние используется для изучения углеродных пленок в зависимости от толщины.

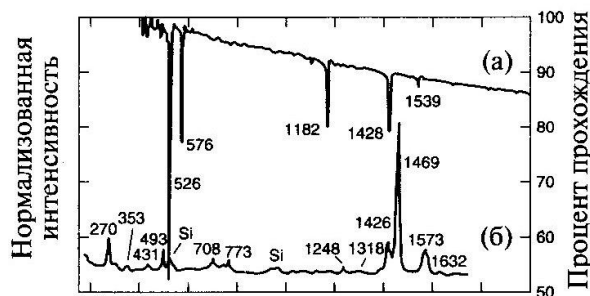


Рис. 2.33. а) Инфракрасный спектр и б) рамановский спектр твердого  $C_{60}$ , на которых линии помечены их волновыми числами. [1]

### 2.10.6. Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия

Фотоэмиссионная спектроскопия (ФЭС) измеряет распределение энергии электронов, вылетающих из атомов и молекул с разным зарядом и в разных энергетических состояниях.

Схема фотоэлектронного спектрографа представлена на рис. 2.34.

Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр

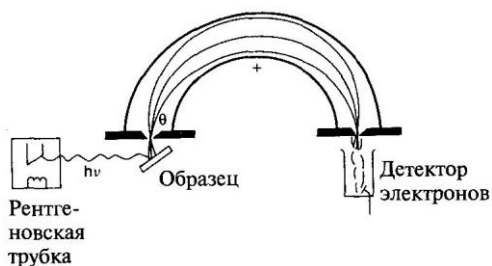


Рис. 2.34. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр.[1] Рентгеновский пучок падает на образец слева и выбивает фотоэлектроны. Они проходят через левую входную щель в анализатор скоростей, в котором поле искривляет их траекторию, и попадают детектор через правую выходную щель.

На рис. 2.35 рентгеновская фотоэмиссия наночастиц  $InP$  размером 10 нм показала ассиметричную линию  $3d_{5/2}$ , которая есть суперпозиция основной линии 444,6 эВ, которая относится к индию в  $InP$ , и более слабой линии индия в оксиде  $In_2O_3$ .

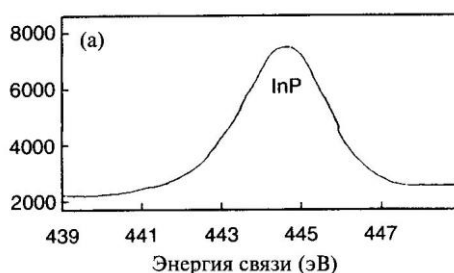


Рис. 2.35. Рентгеновский фотоэлектронный спектр нанокристаллов  $InP$  состоит в основном из  $3d_{5/2}$  линии индия.[1]

### 2.10.7. Мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма резонанс, ЯГР)

В 1958 г. Мёссбауэр открыл эффект резонансного поглощения гамма-квантов без отдачи ядра, если резонансное ядро закреплено в кристаллической решетке. Для наблюдения эффекта Мёссбауэра используются низколежащие долгоживущие ядерные уровни с энергией не более 200 кэВ и временами жизни  $\tau \approx 10^{-6} \div 10^{-10}$  с. Ширина уровня  $\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}$ . Для ядра железа  $^{57}Fe$  энергия гамма квантов  $E_\gamma = 14,4$  кэВ,  $\Gamma = 4,7 \cdot 10^{-9}$  эВ.

Для наблюдения резонансного поглощения и получения спектров необходима одинаковость состояний мёссбауэровских атомов в излучателе и поглотителе. Настройка в резонанс происходит движением источника или поглотителя со скоростью  $V$ . Изменение энергии за счет эффекта Доплера

$\Delta E_V = \frac{VE_\gamma}{c}$ . Для  $^{57}Fe$  ширина уровня  $\Gamma = 0,095$  мм/с и рабочие скорости

$V \approx 0,01 \div 10$  мм/с.

В адсорбционном варианте (ЯГР) источником излучения являются ядра кобальта  $^{57}\text{Co}$ , которые при захвате собственного электрона с К-оболочки превращаются в ядра железа  $^{57}\text{Fe}^*$  в возбужденном состоянии с энергией 136,4 кэВ. Это состояние образует также метастабильное состояние с энергией 14,4 кэВ, которое используется в мёссбауэровской спектроскопии железа.

Мёссбауэровские спектры позволяют определить размеры нанокластеров в области 1-10 нм при известной константе анизотропии вещества. На рис. 2.36. показаны суперпарамагнитные мёссбауэровские спектры нанокластеров оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при разных температурах измерения. Нанокластеры были получены твердотельной химической реакции разложения оксалата железа при температуре разложения  $215^\circ\text{C}$ .

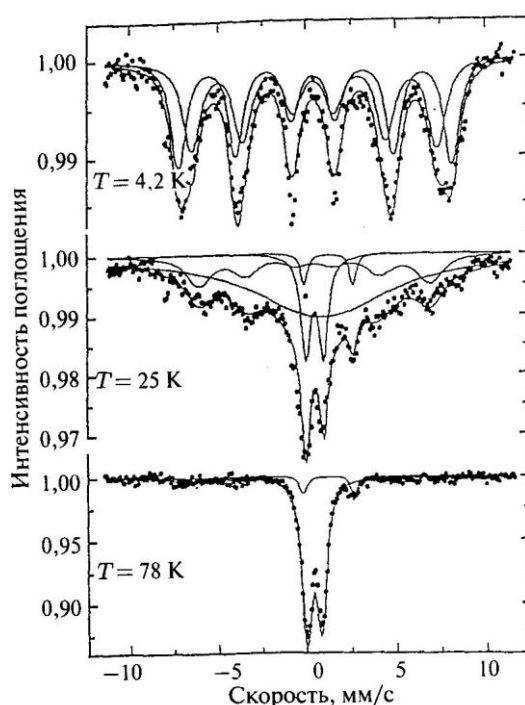


Рис. 2.36. Мёссбауэровские спектры нанокластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при разных температурах измерения. [2]

### 2.10.8. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

*Ядерный магнитный резонанс* – это резонансное поглощение энергии в радиочастотном диапазоне веществом находящемся в магнитном поле. Магнитная индукция составляет  $B_0 \approx 1-10 \text{ Тл}$ . Взаимодействие магнитного момента ядра с постоянным магнитным полем создает магнитные уровни с энергиями  $E_m = \hbar\gamma B_0 m$ , где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение,  $-I \leq m \leq +I$  - магнитное квантовое число.

Когда частота переменного радиочастотного поля становится равной разности между магнитными уровнями, возникает резонансное поглощение.

Обычно варьируется величина постоянного магнитного поля  $H_0$ , амплитуда переменного магнитного поля  $H_1$  остается постоянной.

Молекула фуллерена  $C_{60}$  имеет форму футбольного мяча с 12 правильными пятиугольниками и 20-ю шестиугольниками. Все атомы углерода эквивалентны. Это означает, что ЯМР - спектр ядра углерода  $^{13}C$  имеющего спин  $I = \frac{1}{2}$  дает всего одну узкую линию. Молекула фуллерена  $C_{70}$  имеющего форму дыни, имеющего 12 пятиугольников и 25 шестиугольников, включает пять типов атомов углерода, что подтверждается  $^{13}C$  ЯМР - спектром содержащим пять линий см. рис. 2.37. Пять ЯМР-линий ( $a, b, c, d, e$ ) имеют интенсивности (1:1:2:2:1) соответственно.

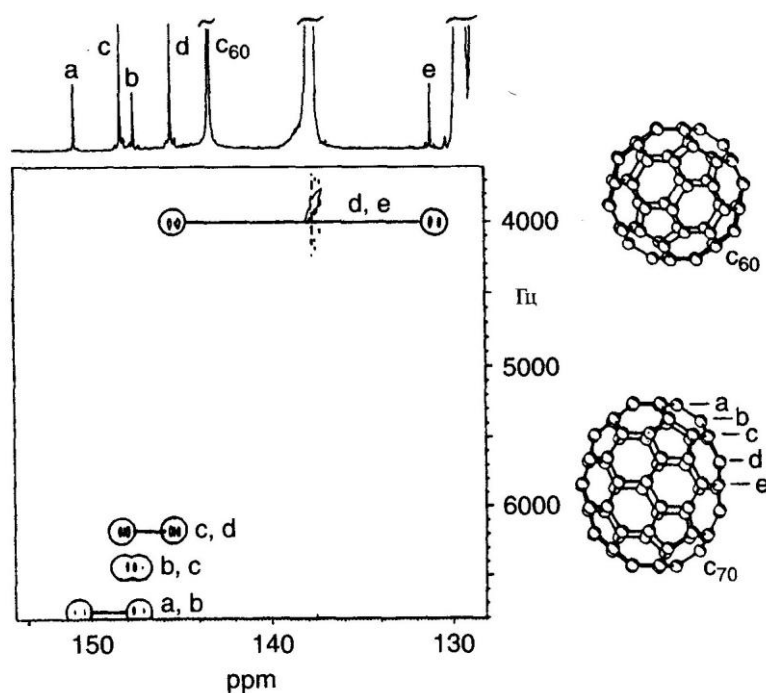


Рис. 2.37. ЯМР-спектр фуллерена  $C_{70}$  обогащенного изотопом  $^{13}C$ . Пять ЯМР-линий (вверху) от атомов углерода, обозначенных буквами  $a, b, c, d, e$  на схеме молекул (внизу справа). Рядом с линией  $d$  находится единственная линия фуллерена  $C_{60}$ . [1]

### 2.10.9. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

*Электронный парамагнитный резонанс* - резонансное поглощение атомами, молекулами нанокластерами электромагнитного излучения гигагерцового диапазона с длиной волны примерно 3 см. Неспаренные электроны в ионах переходных металлов меди  $Cu^{2+}(3d^9)$ - состояние, гадолиний  $Gd^{3+}(4f^7)$  - состояние. Энергия и резонансные частоты ЭПР (ГГц) в три порядка больше чем в ЯМР в том же магнитном поле, так как магнитный момент электрона в тысячу раз больше магнитных моментов ядер.



На рис. 2.38 показан спектр ЭПР эндоэдрального фуллерена  $LaC_{82}$  растворенного в толуоле. Ядро атома лантана со спином  $7/2$  находится внутри клетки  $C_{82}$ . Неспаренный электрон, делокализованный по клетке фуллерена, взаимодействует со спином ядра, образуя сверхтонкий мультиплет из восьми линий.

ЭПР-спектроскопия применяется для изучения электронов проводимости в металлических частицах, обнаружения электронов проводимости в нанотрубках, исследования состояния переходных металлов, входящих в состав кластерных катализаторов.

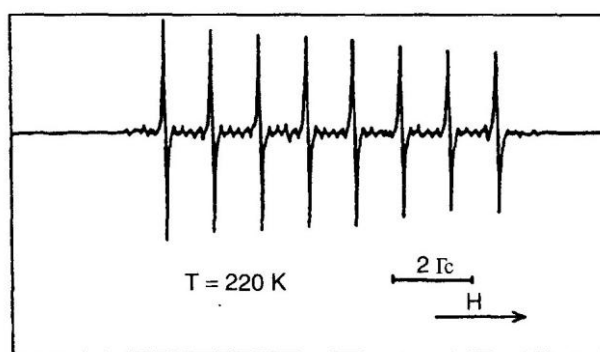


Рис. 2.38. Спектр ЭПР эндоэдрального фуллерена  $LaC_{82}$  растворенного в толуоле при 220 K. Наблюдается 8 линий сверхтонкого расщепления. [1]

### 3 ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

#### 3.11. Применения наноматериалов и нанотехнологий

##### 3.11.1. Классификация низкоразмерных систем

Полупроводниковые материалы называются *низкоразмерными*, когда один геометрический параметр имеет длину порядка длины волны де Бройля  $\lambda_B = 10 \div 100 \text{ нм}$ . Спектральные характеристики представлены на рис. 3.1.

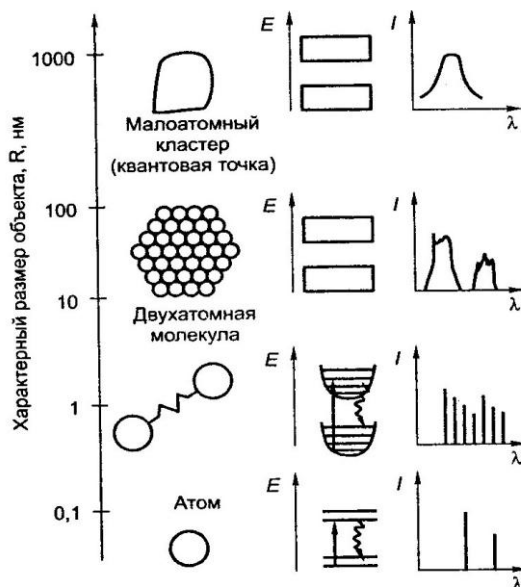


Рис. 3.1. Для атома, двухатомной молекулы, квантовой точки и объемного материала представлены - характерные размеры, энергетические диаграммы и спектры.[3]

Энергия Ферми для электронных систем с низкой размерностью приведена в табл.3.1 [3]

Табл.3.1

Объект	Электронная система	*)	Энергия Ферми $E_F$
Квантовая проволока	одномерная	1D	$\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\pi^2}{4} n^{\frac{2}{1}}$
Квантовая яма	двумерная	2D	$\frac{\hbar^2}{2m^*} 2\pi n^{\frac{2}{2}}$
Квантовая точка	трехмерная	0D	$\frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$

\*) Структуры обозначаются по числу остающихся степеней свободы движения частицы, а не по числу ограниченных направлений движения, которые квантуются.

Квантовые эффекты проявляются, начиная с квантовых ям, когда движение электронов ограничено нанометровыми размерами в одном измерении. Плотность энергетических состояний для размерных объектов показана на рис. 3.2.

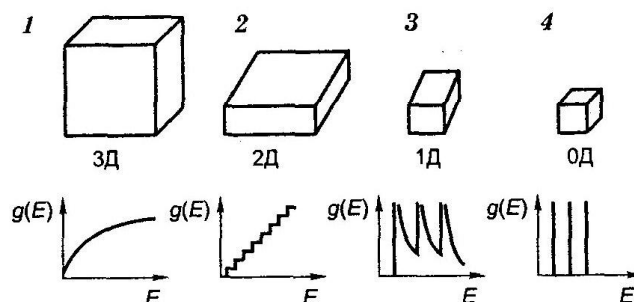


Рис. 3.2. Плотность энергетических состояний 1-объемного твердого тела, 2-квантовой ямы, 3-квантовой нити, и 4- квантовой точки.[3]

### 3.11.2. Квантовые ямы, проволоки и точки

*Квантовая яма* – образец, один размер которого лежит в нанодиапазоне, а два других в микродиапазоне и выше. Пример (графен, монослой, нанослой на подложке, нанопленка).

Примером квантовой ямы является двумерная полупроводниковая структура состоящая из трех слоев. Пленка арсенида галлия  $GaAs$  нанометровой толщины с зоной (1,4 эВ), окружена с обеих сторон слоями алюмината арсенида галлия с  $Al_xGa_{1-x}As$  с более широкой запрещенной зоной (2 эВ) при ( $x \ll 0,3$ ). В результате возникает профиль потенциальной энергии, близкий к по форме к прямоугольному с высотой барьера 0,4 эВ для электронов и для дырок 0,2 эВ. См. Рис. 3.3.

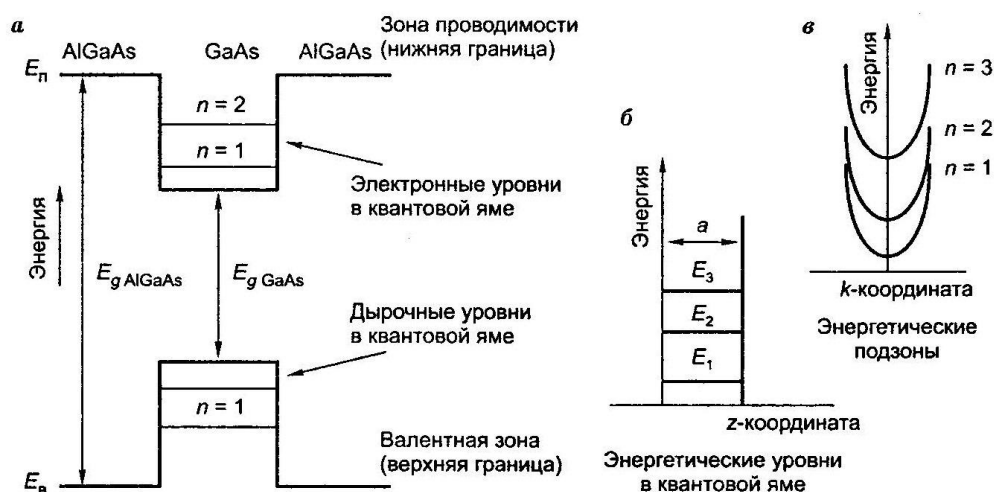


Рис. 3.3. а) Квантовая прямоугольная потенциальная яма в трехслойной системе  $AlGaAs - GaAs - AlGaAs$ . б) энергетические уровни, в) энергетические подзоны. [3]

На рис. 3.4. представлена энергетическая диаграмма квантовой ямы в пространстве волновых векторов.

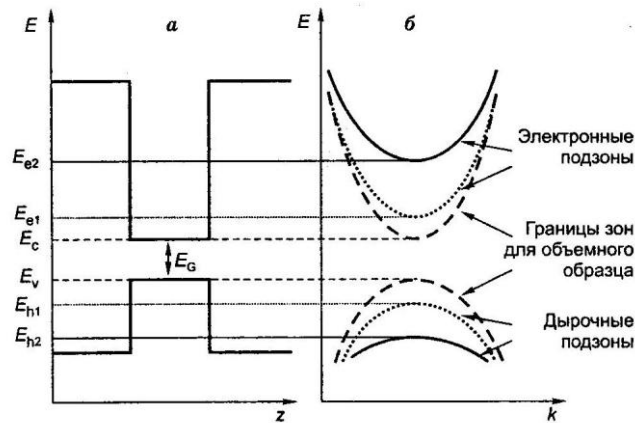


Рис. 3.4. Энергетическая диаграмма квантовой ямы. а) в энергетическом пространстве, б) в пространстве волновых векторов.[3]

В направлении оси  $z$  движение электронов ограничено и квантуется, в плоскости  $(x, y)$  остается свободным. Поэтому волновая функция электронов в квантовой яме принимает вид

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x, y)\psi(z) = \psi_0 \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi n z}{a}$$

Энергия электронов квантуется по оси  $z$ :

$$E(k_x, k_y, k_z) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* a^2} n^2. \quad (n=1, 2, 3\dots),$$

где  $m_e^* = 0,0067m_0$   $a$  - ширина квантовой ямы.

Квазинепрерывные значения волновых векторов  $k_x, k_y$  определяются периодическими граничными условиями:  $2\pi/L$ , где  $L$  - размер образца в плоскости.

Плотность состояний для двумерной электронной системы

$$n_{2D}(E) = \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2}$$

в интервале  $E_1 < E < E_2$  электроны располагаются в подзоне с  $n=1$ . В интервале  $E_2 < E < E_3$  электроны располагаются в двух подзонах  $n=1$  и  $n=2$ , и плотность состояний удваивается. График полной плотности состояний в зависимости от роста энергии имеет ступенчатый характер с постоянной величиной ступеньки  $\frac{m_e^*}{\pi \hbar^2}$  по оси ординат, и энергии  $E_n \propto n^2$  по оси абсцисс. Ступенчатый характер функции  $n_{2D}(E)$  подтверждается прямыми измерениями оптического поглощения. см. рис. 3.5.

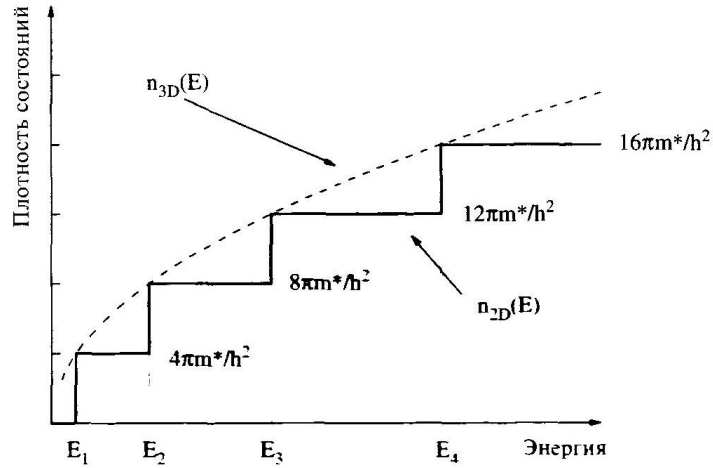


Рис. 3.5. Функция плотности состояний для двумерной электронной системы.[4]

*Квантовая проволока* – образец, два размера которого лежат в нанодиапазоне и один в микродиапазоне и выше. Пример: нанопроволока - молекула ДНК).

В квантовых проволоках электронный газ свободно движется по оси  $z$ . По двум другим направлениям движение электронов ограничено и квантуется. Двумерное уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) u_{n_1 n_2}(\vec{r}) + V(\vec{r}) u_{n_1 n_2}(\vec{r}) = E_{n_1 n_2} u_{n_1 n_2}(\vec{r}), \text{ где } (n_1, n_2) = 1, 2, 3, \dots$$

Полная энергия электрона в квантовой проволоке для двумерного прямоугольного потенциала бесконечной длины

$$V(x, y) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a_x, 0 < y < a_y \\ \infty, & x \leq 0, x \geq a_x, y \leq 0, y \geq a_y \end{cases},$$

следующая

$$E_{n_1, n_2}(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^*} \left( \frac{n_1^2}{a_x^2} + \frac{n_2^2}{a_y^2} \right).$$

В случае квантовых проволок энергетические уровни соответствующие поперечному движению описываются двумя квантовыми числами. Значения уровней энергии для электронных состояний возрастают при уменьшении толщины квантовых проволок.

Плотность состояний одномерного электронного газа

$$n_{1D}(E) = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m_e^*}{E}}$$

представляется в виде узкого пика: слева это прямая  $E=0$ , справа асимптота  $\propto (E)^{-1/2}$  см.рис. 3.6.

Учитывая, что  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} = \frac{m_e^* v_g^2}{2}$ , получаем  $n_{1D}(E) = \frac{2}{\pi \hbar v_g}$ , где  $v_g$  - групповая скорость. Электрический ток в одномерной системе  $j = en_{1D} v_g = \frac{2e}{\pi \hbar} = const.$

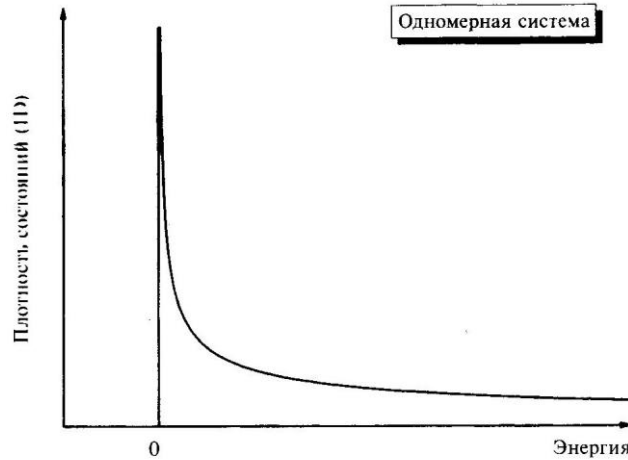


Рис. 3.6. Функция плотности состояний в зависимости от энергии для одномерной электронной системы 1D (квантовая проволока.) [4]

*Квантовая точка* – это образец (нанокристалл), все три размера, которого лежат в нанодиапазоне. Пример: нанокластер. Примеры показаны на рис. 3.2, 3.7. Структуры получают нанолитографией. Реальные квантовые точки содержат большое число атомов до  $10^4$ - $10^6$ . Энергетический спектр соответствует трехмерному потенциальному ящику.

Уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - U(x, y, z) \psi = E \psi.$$

Волновыми фикциями являются стоячие волны

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z = \left( \frac{2}{a_x} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{a_y} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{a_z} \right)^{1/2} \sin \frac{\pi n_1}{a_x} \sin \frac{\pi n_2}{a_y} \sin \frac{\pi n_3}{a_z},$$

и энергетические уровни

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^*} \left( \frac{n_1^2}{a_x^2} + \frac{n_2^2}{a_y^2} + \frac{n_3^2}{a_z^2} \right), \text{ где } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$$

Функция плотности состояний квантовой точки представляет собой набор пиков дельта функций  $\delta(E - E_{n_i})$ . Квантовой точке отвечает неэквидистантный (неравноотстоящий) дискретный спектр  $E \propto n^2$ . Атомная система имеет энергия  $E \propto -1/n^2$ . Плотность энергетических состояний для квантовых ям, проволок и точек см. на рис. 3.2.

Квантовые точки создаются методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Спонтанное формирование массивов вертикально связанных квантовых точек - нанокластеров осуществляется в режиме Странского –Крастанова.

Рассмотрим метод самоорганизации квантовых точек на поверхности раздела двух материалов с разными параметрами кристаллической решетки. Материал  $InAs$  выращивается химическим осаждением паров из газовой фазы на подложке из кристалла с большой постоянной кристаллической решетки и большой шириной запрещенной зоны  $GaAs$ . Возникающие пирамидки рассматриваются как примесные дефекты на поверхности основного полупроводника. См. рис. 3.7.

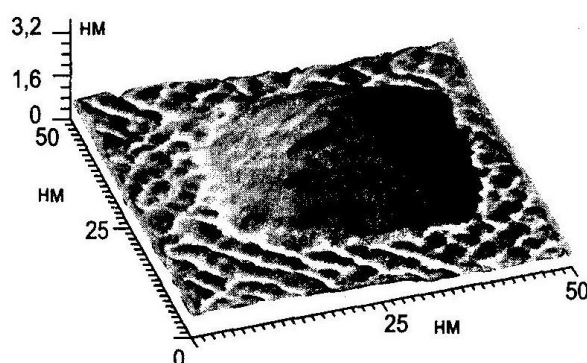


Рис. 3.7. Экспериментальная полупроводниковая реализация квантовой точки в виде пирамидки  $InAs$  на поверхности  $GaAs$ . [3]

Эти дефекты приводят к появлению электронных уровней ниже зоны проводимости и дырочных уровней энергии выше валентной зоны. см. рис. 3.8.

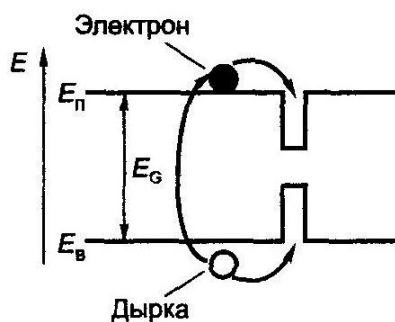


Рис. 3.8. Зонная структура полупроводника содержащего квантовую точку. [3]

### 3.11.3. Оптические свойства квантовых точек (0D-системы)

Общими свойствами нульмерных ограниченных систем являются: уширение запрещенной зоны, повышение силы осцилляторов, особенности поглощения падающего света, уширение спектра.

*Уширение запрещенной зоны* - важнейшая особенность квантовых точек по сравнению с массивным образцом. В режиме «сильной локализации», когда размер квантовой точки меньше радиуса экситона, энергия квантовой локализации превышает энергию кулоновского взаимодействия.

*Повышение силы осцилляторов.* По мере уменьшения размерности системы от 3D к 0D плотность энергии электронных состояний возрастает, и возрастают силы осцилляторов соответствующие оптическим переходам. Концентрация энергетических состояний используется для повышения коэффициента усиления лазерных устройств. При уменьшении размерности системы сильнее проявляются электрооптические эффекты, которые используются для создания оптоэлектронных модуляторов на квантовых ямах.

*Особенности поглощения падающего света.* Межподзонные оптические переходы в двумерных системах разрешены, если свет распространяется в плоскости квантовой ямы, т.е. когда электрическое поле фотона перпендикулярно поверхности раздела. Квантовые точки способны поглощать свет с любого направления. Локализация по трем оптическим осям означает, что волновые функции электронов тоже квантуются по трем пространственным направлениям.

*Уширение спектра.* Оптические спектры квантовых точек не зависят от температуры. Ширина спектральных линий не зависит от температуры, так как эти линии дискретные. При высокой однородности размеров квантовых точек ширина линий составляет 0,01 эв.

#### **3.11.4. Оптические свойства нанокластеров, наносистем и наноматериалов**

Оптические свойства металлов и полупроводников и диэлектриков сильно отличаются из-за различного расположения зоны проводимости, валентной зоны, уровня Ферми и ширины запрещенной зоны. Нанометровый размер приводит к дополнению зонной структуры отдельными электронными уровнями, и влияние поверхности кластера ограничивает длину свободного пробега носителей. Это приводит к изменению правил отбора, появлению новых оптических переходов, изменению энергии переходов, изменению времени флуоресценции и люминесценции, увеличению силы осцилляторов. Упорядочение нанокластеров в матрице дает возможность создания фотонных кристаллов с постоянной решеткой с длиной волны света. Наноразмерность кластера приводит к появлению нового эффекта – *одноэлектронной проводимости*. Становится возможным синтез наноустройств на основе нанопроволок, нанодиодов.

#### **3.11.5. Металлические нанокластеры в оптических стеклах**

Цветное витражное стекло средневековых соборов, содержит наноразмерные металлические частицы. Размер наночастиц золота  $Au$  влияет на оптический спектр поглощения кварцевого стекла (окиси кремния  $SiO_2$ ) в видимом диапазоне.



Коллоидные растворы и гранулированные пленки интенсивно окрашиваются из-за оптических свойств наночастиц. Разбавленные коллоидные растворы благородных, щелочных и редкоземельных металлов образуют цветовую гамму, от красного до синего цветов. Гранулированные пленки золота из частиц размером 4 нм имеют максимум поглощения в диапазоне 560-600 нм (красный цвет). Гранулированные пленки из металла уменьшают поглощение света при переходе из видимого света в инфракрасный диапазон, а массивные металлы, наоборот, увеличивают поглощение с ростом длины волны.

Спектры поглощения металлических нанокластеров характеризуются интенсивной широкой полосой, которая отсутствует у массивных материалов. Эта полоса связана с коллективным возбуждением электронов проводимости (появлением квазичастиц - поверхностных *плазмонов*).

При очень высоких частотах электроны проводимости в металлах ведут себя как плазма – электрически нейтральный ионизированный газ. В плазме твердого тела отрицательные заряды – электроны, положительные заряды-ионы решетки. Если кластеры имеют размеры меньше длины волны падающего света, и не взаимодействуют друг с другом, то электромагнитная волна вызывает колебания электронной плазмы приводящее к её поглощению. При совпадении собственной частоты колебаний электронов и частоты внешнего электрического поля волны возникает резонансное поглощение металлическим нанокластером, падающего электромагнитного излучения. Коллективное движение электронов описывается как газ квазичастиц *плазмонов*, обладающих энергией  $\hbar\omega_0$  ( $\omega_0$  - собственная частота плазмонов).

*Плазмонный эффект* состоит в резонансном поглощении нанокластером падающего электромагнитного излучения. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ансамбля  $10^{10}$ - $10^{13}$  наночастиц  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  (дисперсия) обратно пропорциональна радиусу  $r$  наночастицы

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty,2} + \frac{A(\omega)}{r},$$

где  $\varepsilon_{\infty,2}$  - мнимая часть диэлектрической проницаемости макрокристалла,  $A(\omega)$  - некоторая функция частоты.

От размера частиц зависит ширина полосы поглощения и форма её низкочастотного края.

Для вычисления зависимости коэффициента поглощения от длины волны используют классическую теорию рассеяния Ми на сферах. Коэффициент поглощения  $\alpha$  маленькой сферической частицы металла, находящейся в непоглощающей среде [1]

$$\alpha = \frac{18\pi N_s V n_0 \varepsilon_2^3}{[\varepsilon_1 + 2n_0^2]^2 \lambda} + \varepsilon_2^2$$

Где  $N_s$  - концентрация сфер объемом  $V$ ,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  - действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  сфер,  $n_0$  - показатель преломления непоглощающей среды,  $\lambda$  - длина волны падающего света.

Профиль линии поглощения в области резонанса имеет лоренцову форму. Для нанокластеров размером много меньше длины волны, резонансная частота определяется формулой

$$\omega_0^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e (2\epsilon_m + 1 + \chi)},$$

где  $n$  - плотность электронов,  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная СИ,  $m_e$  - масса электрона,  $\epsilon_m$  - действительная часть диэлектрической проницаемости среды,  $\chi$  - компонента  $\epsilon_m$ , связанная с межзонными переходами в нанокластере.

Эксперименты и расчеты показывают, что сдвиг частоты резонанса для нанокластеров металла в основном определяется диэлектрической проницаемостью матрицы (окружения нанокластера). Если варьировать межкластерное взаимодействие и диэлектрическую проницаемость, можно формировать наноматериалы с измененной длиной волны плазмонного поглощения и цвета наноструктуры. Туннельное прохождение электрона через барьер между нанокластерами в коллоидном растворе может использоваться при создании новых наноматериалов.

Другим важным для технологии свойством композитных металлизированных стекол является *оптическая нелинейность* - зависимость показателей преломления  $n = \sqrt{\epsilon}$  от интенсивности падающего света  $I \propto E^2$ .

$$n = n_0 + n_2 I$$

Нелинейные оптические эффекты можно использовать при создании оптических ключей, которые станут основными элементами фотонного компьютера.

Нелинейность характеризуется поляризацией  $P$  под действием напряженности  $E$  электрического поля световой волны

$$P = \epsilon \left( \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right),$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная среды.

В наноматериалах, включающие нанокластеры золота и серебра, плазмонный резонанс возникает при совпадении частот излучения лазера с частотой колебания свободных электронов в нанокластерах металлов. Это ведет к локализации возбуждения в нанокластерах и к резкому усилению локального поля, которое генерируется первичным излучением лазера с напряженностью более  $10^9$  В/м.

Полимерный нанокомпозит, на основе диацетиленового мономера, включающий кластеры золота с размерами около 2 нм, содержащий 7-16 % металла, позволял увеличивать в 200 раз оптическую поляризуемость третьего порядка  $\chi^{(3)}$ . На основе такого нелинейного оптического материала можно создавать электронно-оптические преобразователи со значительным усилением.

### 3.11.6. Оптические свойства полупроводниковых нанокластеров

Оптические свойства наночастиц полупроводников и объемного полупроводникового материала резко различаются. Оптические спектры поглощения существенно сдвигаются в сторону уменьшения длины волны

(синее смещение) при уменьшении размеров частиц. Фотоны с энергией равной или превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника могут создать электронно-дырочные пары.

В некоторых случаях возникает *экситон* - связанная кулоновским полем, электрически нейтральная квазичастица, состоящая из электрона и дырки. Экситонные переходы в низкоразмерных системах наблюдаются даже при комнатных температурах. Существует два типа экситонов:

*Экситоны Ванье-Мотта* – слабосвязанные электронно-дырочные пары, с размером несколько периодов решетки, характерные для полупроводников. Электрон и дырка делокализованы по многим молекулам. Модель пригодна для органических полупроводников и ионных кристаллов.

*Экситоны Френкеля* - сильносвязанные электронно-дырочные пары, с размером порядка одного периода решетки, характерные для диэлектриков. Экситон прочно связан с молекулой и межмолекулярные силы слабые.

$$\text{Энергия связанного состояния экситона } E_n = \frac{m}{m_0 \varepsilon^2} \frac{1}{n^2} 13,6 \text{ эВ}.$$

$$\text{Радиус экситона } a_n = \frac{n^2 \varepsilon m_0}{m} 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}, n = 1, 2, \dots,$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды,  $e$  - заряд электрона,  $m_0$  - масса свободного электрона.  $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  - масса экситона,  $m_e$ ,  $m_p$  - эффективные массы

электрона и дырки соответственно. На рис. 3.9 показаны связанные состояния экситона и энергия ионизации экситона.



Рис. 3.9.  $E_1$  - энергия ионизации экситона.  $E_G$  - ширина запрещенной зоны.  $n = 1, 2, 3, \dots$  квантовое число.[3]

Энергии связанных состояний экситона расположены в запрещенной зоне полупроводника, близко к дну зоны проводимости. Спектр оптического поглощения экситонов имеет пики согласно уравнению для энергий экситонов. Для оксида меди  $Cu_2O$  оптический спектр поглощения экситонов показан на рис. 3.10.

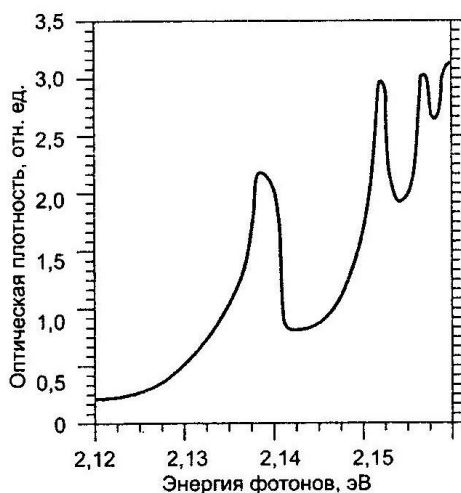


Рис. 3.10. Спектр оптического поглощения водородоподобных переходов экситона в оксиде меди  $Cu_2O$ . [3]

При уменьшении наночастиц до размеров меньших радиуса экситона, возникают два режима слабой и сильной локализации.

В режиме слабой локализации радиус частицы больше радиуса экситона, но область перемещения экситона ограничена, что приводит к смещению спектра поглощения в голубую сторону (частота поглощения возрастает).

В режиме сильной локализации, когда радиус частицы меньше радиуса орбиты электронно-дырочной пары, движение электрона и дырки становятся независимыми и экситон перестает существовать. Электрон и дырка имеют собственный набор энергетических уровней. Это приводит к появлению нового набора линий поглощения и к голубому смещению.

В полупроводниковых нанокластерах до нескольких атомов в кластере существует запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости. Процесс возбуждения кластера фотоном с энергией большей или равной ширины запрещенной зоны состоит в образовании экситона, в виде слабо связанной пары электрон-дырка. Электрон появляется в зоне проводимости, а дырка в валентной зоне.

Общая энергия экситонного возбуждения имеет вид

$$E = E_g + E_g^{(1)} - E_g^{(2)} - E_{Ry}, \quad n=1,2,3...$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны массивного полупроводника,

$E_g^{(1)} = h^2 n / 2mR^2$  - зависимость ширины запрещенной зоны от размера нанокластера  $R$ ,

$E_g^{(2)} \approx 1,78e^2 / \epsilon R$  - зависимость кулоновской энергии взаимодействия электрона и дырки от размера нанокластера,

$E_{Ry} = 0,24me^4 / (2n^2\hbar^2)$  - энергия связи экситона (электрона и дырки).

От размера кластера зависят второе и третье слагаемое.

Ширина запрещенной зоны должна возрастать с уменьшением размера нанокластера  $\propto 1/R^2$ , и энергия перехода возрастает, что приводит к голубому

сдвигу в оптических спектрах поглощения и люминесценции для нанокластеров по сравнению с массивными полупроводниками.

Кроме голубого сдвига в нанокластерных материалах наблюдается красный сдвиг в полупроводниках с большой запрещенной зоной. Например, для кластеров  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером 8,5 нм полимерной матрице с помощью измерения оптического края поглощения при 595 нм наблюдался сдвиг в сторону низких энергий на величину 0.2 эВ по сравнению с эпитаксиальной пленкой  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Основной причиной приводящей к уменьшению запрещенной зоны является сжатие нанокластера оксида железа, обусловленное поверхностным натяжением. Действие давления на зонную структуру сводится к увеличению перекрытия волновых функций атомов материала. Для некоторых полупроводников энергетическая щель может уменьшиться до нуля. Материал переходит из полупроводникового в металлическое состояние. При действии давления 5 ГПа на магнетит ширина запрещенной зоны от 2 эВ падает до нуля, и материал становится проводником при всех температурах.

В нанокластере энергия излучения концентрируется на нескольких модах с шириной линий от 0,1 МэВ до 0,5 МэВ. Такое свойство важно для конструирования материалов с нелинейными оптическими свойствами. Поляризуемость кластера зависит от его объема, поэтому интенсивность узких линий в нанокластерах со временем несколько пикосекунд может быть изменена слабым нерезонансным электрическим полем, что используется для управления мощным лазером.

### 3.11.7. Лазеры на квантовых точках

Повышение степени локализации носителей заряда значительно улучшает характеристики лазерных диодов по сравнению с лазерами на объемных материалах. Это высокие коэффициенты усиления, малые значения порогового тока, высокая стабильность работы. Линии излучения идеального лазера на квантовых точках исключительно узкая (монохроматическая) и не зависит от температуры.

Метод самоорганизации квантовых точек на поверхности раздела двух материалов с разными параметрами кристаллической решетки. Материал  $\text{InAs}$  выращивается химическим осаждением паров из газовой фазы на подложке из кристалла с большой постоянной кристаллической решетки и большой шириной запрещенной зоны  $\text{GaAs}$ .

На рис. 3.11 представлены рассчитанная зависимость коэффициента усиления для идеальных систем разной размерности с квантовой локализацией. Квантовые точки имеют максимально острые пики спектра и самые высокие значения коэффициента усиления. При энергии излучения 0,94 эВ (ИК-диапазон) коэффициент усиления около  $8000 \text{ см}^{-1}$ .

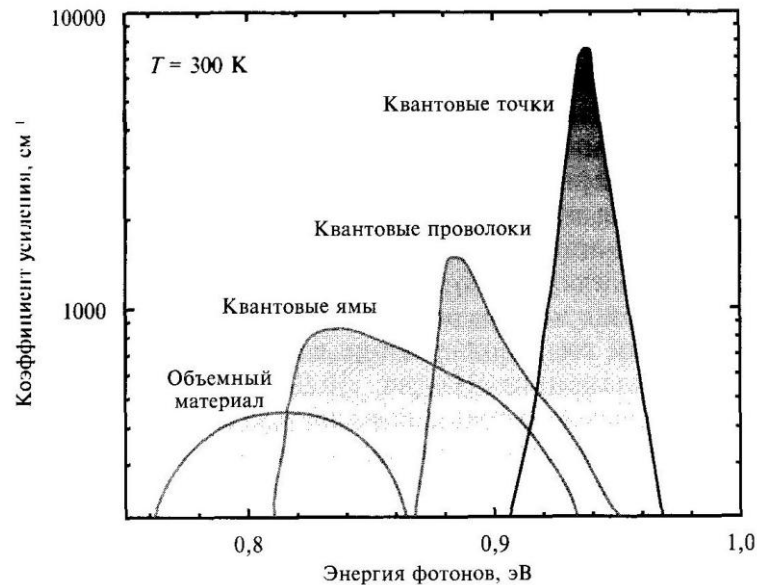


Рис. 3.11. Спектр коэффициентов усиления для лазеров на идеальных, объемных полупроводниках, квантовых ямах, квантовых проволоках и квантовых точках в зависимости от энергии фотонов[4].

На рис. 3.12. представлено устройство лазера на квантовых точках. Структура состоит из нескольких слоев материалов образующих *pin*- диод. Эти слои включают (снизу вверх) подложку *n-GaAs*, слой *n-AlGaAs*, слой *GaAs* с собственной проводимостью, содержащий квантовые точки *InAs*, слой *p-AlGaAs* и верхний слой *p-GaAs*. Металлические контакты на подложке и верхнем слое соединяют структуру с внешней электрической цепью.

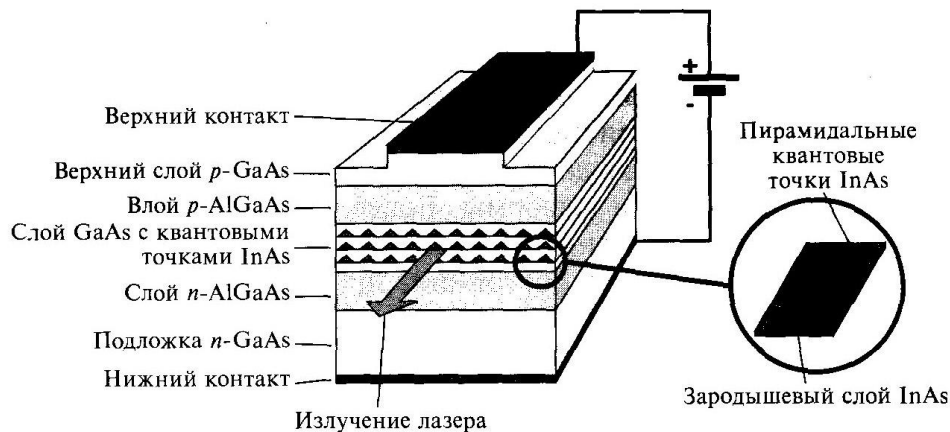


Рис. 3.12. Схема устройства лазера с краевым излучением на самоорганизованных квантовых точках.[4]

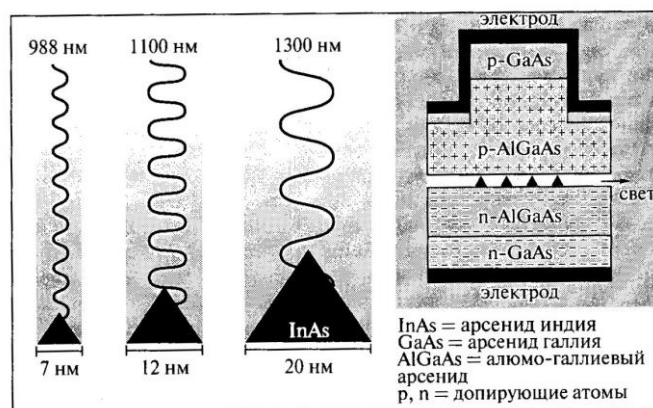


Рис. 3.13. Схема лазера на основе нанокластеров *InAs* [2].

На рис. 3.13. показан зародышевый слой с пирамидальными квантовыми точками, который есть на вставке рис. 3.12. С ростом размера пирамидок увеличивается длина волны излучения лазера.

При подаче прямого смещения электроны и дырки инжектируются (впрыскиваются) во внутренний слой *GaAs*, они попадают в квантовые точки с меньшей запрещенной зоной, где происходит рекомбинация и излучение. Длин волны излучения соответствует межзонным переходам в квантовых точках *InAs*. Слой *GaAs* с квантовыми точками находясь между примесными слоями *p, n-AlGaAs* с меньшим коэффициентом преломления, локализует излучение. Зародышевый слой *InAs* повышает эффективность диффузии носителей в квантовые точки. Его ширина запрещенной зоны меньше, чем в *GaAs*. Для увеличения поверхностной плотности квантовых точек используют массив с несколькими зародышевыми слоями с пирамидальными квантовыми точками. В настоящее время такие лазеры в видимом и инфракрасном диапазоне являются коммерческим продуктом.

### 3.11.8. Полупроводниковые наноструктуры и наноустройства

Изменение размера кластера приводит к сдвигу энергии поглощения и люминесценции оптического излучения полупроводниковых нанокластеров. В качестве примера рассмотрим оптические наноустройства - *светоперестраиваемые диоды* на основе селенида кадмия *CdSe*.

В светоизлучающей ячейке нанокластеры *CdSe* находились в тонком слое на поверхности люминесцирующего полимера (поли-*n*-фениленвинилена). Полимер был выращен на слое оксида индия  $I_2O$  и олова *Sn*, способном пропускать носители в виде дырок. С другой стороны нанокластеры *CdSe* покрывались пленкой магния *Mg* и алюминия *Al* для инжекции в нанокластеры *CdSe* электронов. Приложение электрического напряжения к такой системе вызывает электролюминесценцию, длина волны которой изменяется путем изменения размера кластера.

Спонтанное возникновение периодических упорядоченных наноструктур на поверхности твердых тел и в эпитаксиальных пленках используется для создания нанокластеров (квантовых точек) и нанопроволок.

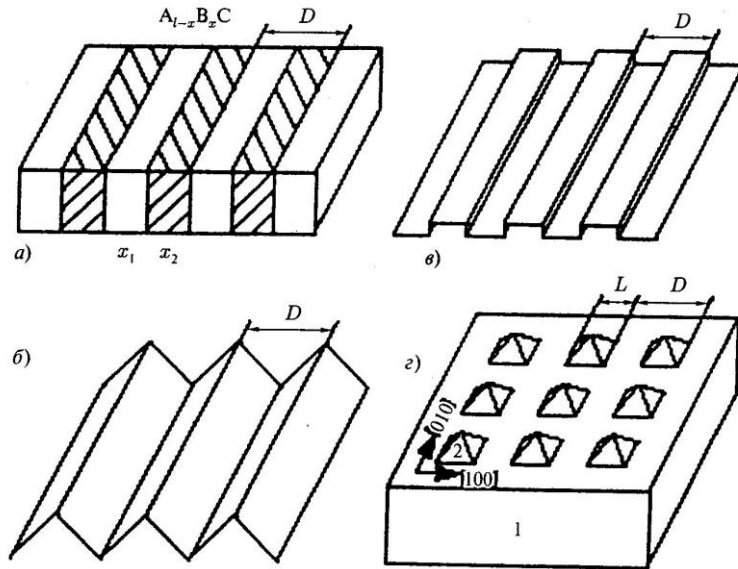


Рис. 3.14. а) Наноструктуры, обладающие модуляцией состава твердого раствора; б) Фасетированные на поверхности с периодом  $D$ ; в) Периодические структуры с участием плоских упругих доменов; г) Упорядоченные структуры нанокластерных напряженных островков (2) на подложке(1), Размер основания пирамиды,  $D$ -период чередования островков.[2]

Выделяются четыре группы упорядоченных наноструктур, которые представлены на рис. 3.14:

1. Наноструктуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников.
2. Периодически фасетированные поверхности.
3. Периодические структуры плоских поверхностных доменов.
4. Упорядоченные структуры трехмерных когерентно напряженных островков (нанокластеров) в гетероэпитаксиальных наноструктурах на поверхности подложки.

Для первой группы возможность спонтанного возникновения структур с периодической модуляцией состава связана с неустойчивостью однородного твердого раствора относительно спиноидального распада.

Для второй группы наноструктур причиной спонтанного фасетирования поверхности является ориентационная зависимость поверхностной энергии. Плоская поверхность стремится самопроизвольно, трансформироваться в систему впадин и гребней.

Периодически фасетированные поверхности дают возможность получения массивов изолированных квантовых проволок и сверхрешеток квантовых проволок.

Третья группа наноструктур плоских доменов возникает, при наличии на поверхности различных фаз, островков монослойной высоты. Соседние домены имеют различные значения тензора поверхностных натяжений, что вызывает упругие деформации на поверхности.



Четвертая группа спонтанно упорядоченных наноструктур в виде массивов трехмерных когерентно напряженных островков возникает из-за наличия двух источников полей упругих напряжений и зависимости поверхностной энергии от деформации, обусловленной капиллярными эффектами. Разные постоянные решетки осаждаемого материала и подложки и скачок тензора поверхностных натяжений на ребрах островков приводят к суммированию объемной упругой энергии, упругой энергии на ребрах и энергии взаимодействия двух упругих полей.

Упорядоченные наноструктуры на основе вертикально связанных *InGaAs* позволяют создать лазерные устройства. Лазер включает активную зону на основе упорядоченной наноструктуры в виде нанокластеров *InGaAs* в матрице *GaAs*, среду для инжектирования электронов и дырок, распределенные *AlGaAs*/*AlO* брэгговские рефлекторы в качестве зеркал и электроды.

При комнатной температуре в случае оптимального количества слоев верхнего брэгговского рефлектора максимальная эффективность составила 16%, а минимальный пороговый ток 68 мкА.

*Наноэлектронные лазеры с вертикальными резонаторами VCSEL (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser)*. Конструкция лазера на квантовых ямах приведена на рис. два брэгговских зеркала, расположенные параллельно исходной подложке, образуют резонатор лазера. Активная зона содержит одну или несколько полупроводниковых квантовых ям или точек. Инжекция носителей заряда в активную зону осуществляется непосредственно через нижнее зеркало с *n*-типом легирования и верхнее с *p*-типом легирования. Лазер представляет *p-i-n* структуру. Типичная апертура ЛВР составляет 10 мкм. Излучение выводится через верхнее или оба зеркала, что определяется соотношением коэффициентов отражения зеркал, состоящих из слоев. См рис.3.15

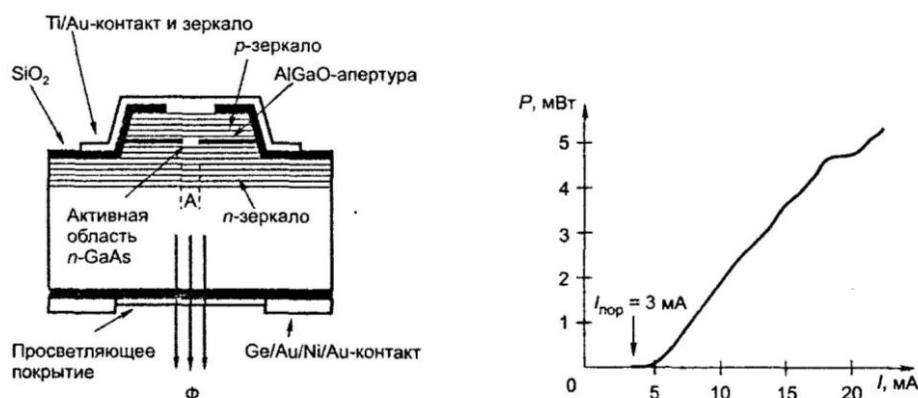


Рис. 3.15. слева. Конструкция наноэлектронного лазера на квантовых ямах; справа. Ватт-амперная зависимость для ЛВР на основе квантовых ям *GaAs* с оксидной апертурой *AlGaO* 16 мкм. Непрерывная накачка,  $T=300$  К.[3]

Полупроводниковые вертикально излучающие лазеры находят широкое применение в быстродействующих оптоволоконных системах для передачи информации. Подобные лазеры работают в диапазоне ближнего инфракрасного излучения (ИК) длин волн 850 и 980 нм. Разработаны лазеры в диапазоне дальнего ИК 1,2 -1,5 мкм.

Для лазеров на основе нанокластеров полупроводников генерирующих излучение в оптическом и ультрафиолетовом УФ-диапазоне используют широкозонные материалы. Таким материалом является окись цинка  $ZnO$  с запрещенной зоной 3,37 эВ, оптические переходы которого лежат в диапазоне УФ. Лазерное экситонное излучение было получено для нанопроволок  $ZnO$  на сапфировой подложке под действием оптического возбуждения.

Нанопроволоки  $ZnO$  были синтезированы из газовой фазы с помощью эпитаксиального роста на сапфировой подложке(110). В качестве катализатора, использовались нанокластеры золота  $Au$ , которые включались в тонкую пленку на поверхности сапфира. Изображение нанопроволок  $ZnO$  с помощью сканирующего электронного микроскопа показана на рис.3.16.

Нанопроволоки растут перпендикулярно подложке. Их диаметр 20-150 нм. Длина нанопроволок от 2-10 мкм. Концы проволок имеют форму правильных шестиугольников. Правильная форма поверхностей таких проволок необходима для создания концентрированного лазерного излучения.

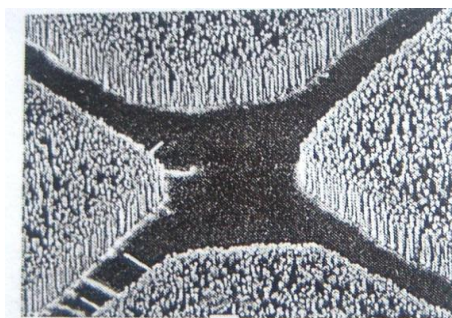


Рис. 3.16. Изображение со сканирующего электронного микроскопа нанопроволок  $ZnO$ , выращенных вертикально по отношению к подложке из сапфира.[2]

Под влиянием оптического возбуждения в нанопроволоках генерируются лазерные моды с длинами волн 370-400 нм фиолетового цвета при ширине линии 0,3 нм. Резонансных зеркал нет. Сами нанопроволоки  $ZnO$  - система монокристаллических резонансных полостей, а их торцевые поверхности выполняют роль зеркал концентрирующих генерированное излучение.

## 3.12. Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой

### 3.12.1. Нанофотонные технологии

*Нанофотоника* - наука о взаимодействии света с веществом в нанометровом диапазоне, который короче длины световой волны.

Направления исследований в нанофотонике являются основными:

1. Изучение процессов, вызванных в веществе при возбуждении пучком света, сфокусированным до нанометрового размера.
2. Исследование оптических свойств линейных и нелинейных наноразмерных частиц.
3. Химические превращения, инициируемые светом в термодинамически устойчивых наноразмерных частицах.

4.Создание волноводов из легированного эрбием кремния, и усиление в пористом кремнии.

Главный недостаток кремниевой оптоэлектроники - низкий коэффициент усиления сигнала и эффективность светового усиления отдельными чипами преодолевается в нанофотонных устройствах.

### 3.12.2. Фотонные кристаллы

*Фотонный кристалл*- это оптическая зонная структура, в которой существуют разрешенные и запрещенные состояния для фотонов. Роль периодического потенциала решетки выполняют периодические изменения диэлектрической проницаемости или показателя преломления в волноводной среде. Фотонный кристалл является *сверхрешеткой* - средой, в которой искусственно создано дополнительное поле, с периодом, превышающем на порядки период кристаллической решетки. Для фотонов такое поле получают периодическим изменением коэффициента преломления среды – в одном, двух и трех измерениях. Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в обычной кристаллической решетки.

На основе планарных фотонных кристаллов можно создать миниатюрный и эффективный нанорезонатор, позволяющий локализовать мощные электромагнитные поля в малых объемах в течение длительного времени. Изготовление и исследование свойств оптических наноразмерных оптических резонаторов, является направлением развития фотоники, представляет большую практическую и научную ценность.

### 3.12.3. Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой (ФКВ)

Создание оптического волокна на основе кварцевого стекла позволило системам магистральной связи снять ограничения на скорость передачи и ширину полосы пропускания. Коэффициент затухания упал, и сигнал стало возможным передавать на сотни километров без регенерации. В настоящее время ведутся поиски новых перспективных волокон, в том числе фотонно-кристаллических.

*Фотонно-кристаллическое волокна (ФКВ)* - это волокна, оболочка которых представляет двумерный  $2D$  - фотонный кристалл с точечным дефектом, расположенным в центре симметрии оптического волокна. Волокно в поперечном сечении обладает периодической структурой, состоящей из множества периодически расположенных микроскопических полых капилляров в виде круглых или шестигранных плотноупакованных трубок создающих в поперечном сечении волокна периодическую двумерную микрорешетку. Эти каналы, расположенные по всей длине волокна (капилляров) локально уменьшают показатель преломления вокруг сердцевины и эффективно заменяют оболочку нормального сплошного волокна. Период и характерный размер элементов структуры волокна меньше длины волны видимого и инфракрасного (ИК) излучения.

Основной особенностью ФКВ является распространение энергии световой волны вдоль линейного дефекта (сердцевины волокна). Сама волна существует в виде поперечной одной основной электрической моды  $TE_{01}$  или магнитной моды  $TM_{01}$ , т.е. в поперечном сечении волокна или плоскости решетки фотонного кристалла. См. рис. 3.17 -18.

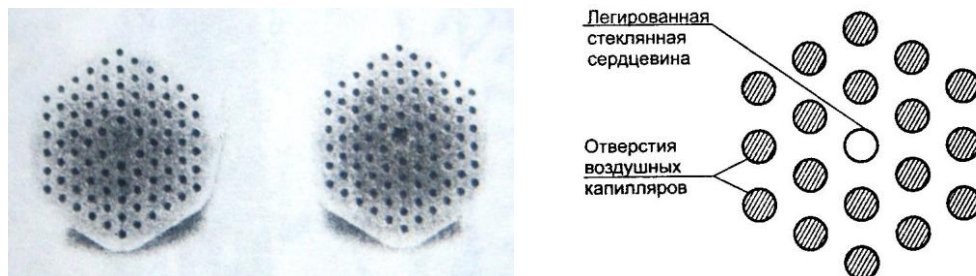


Рис. 3.17.(слева) Поперечное сечение фотонно-кристаллических волокон. [7]

- а) на рисунке слева - поперечное сечение ФКВ со сплошной световедущей жилой в центре.  
 б) на рисунке справа - поперечное сечение ФКВ с полый световедущей жилой в центре.

Рис. 3.18.(справа) Структура сечения двумерного ФКВ легированной стеклянной сердцевинной в центре простой шестигранной центрированной ячейки. Это увеличенный размер рис. 3.17. б). [3]

Существуют два класса оптических волокон различных по механизму удержанию света в сердцевине.

Первый класс образуют *ФКВ со сплошной световедущей жилой*. Сердцевина из кварцевого стекла в оболочке из фотонного кристалла (кварцевое стекло с воздушными полостями-каналами) с более низким средним коэффициентом преломления к жиле. Действуют два эффекта: 1) полное внутренне отражение как в обычном световоде, и 2) зонные свойства фотонного кристалла. Количество направляемых мод в сплошной световедущей жиле такого волокна определяется только величиной отношения диаметра  $d$  воздушных каналов к расстоянию между их осями  $A$ . Для случая  $d/A \approx 0,2$  такие дырчатые волноводы являются одномодовыми во всем спектральном диапазоне прозрачности кварца. В таких волокнах все высшие моды кроме мод нулевого порядка уходят в оболочку и затухают. Наличие полостей в оболочке позволяет более чем на порядок увеличить разность показателя преломления световедущей жилы и оболочки по сравнению со стандартным волокном.

Можно получить в волокне одномодовый режим распространения как с большой и малой эффективной площадью поперечного сечения моды, что важно для практических применений.

Второй класс образуют *ФКВ с полый сердцевинной*. Это волокна с фотонной запрещенной зоной в заданном диапазоне длин волн оптического излучения. Свет распространяется по сердцевине волокна с показателем преломления меньшим, чем средний показатель преломления оболочки, даже в полый сердцевине. Это позволяет на несколько порядков увеличить мощность вводимого в них излучения и уменьшить потери на нелинейные эффекты. Появляется возможность сдвигать длину волны нулевой дисперсии в видимую

область спектра, обеспечивая условия для солитонных режимов распространения видимого света. В обычных волноводах это недостижимо.

Среди фотонных волокон можно выделить отдельный класс *ФКВ волокон с высокой нелинейностью* (см. рис. 3.19). ФКВ с малой площадью сердцевины и большими отверстиями позволяют получать нелинейные эффекты в волокнах с малой протяженностью. Высокий контраст показателей преломления обеспечивает большое значение волноводной дисперсии, которая может использоваться для компенсации материальной дисперсии кварца. Это позволяет сместить длину волны нулевой дисперсии в любую точку спектра. ФКВ, длина волны нулевой дисперсии, которых лежит в видимой области спектра, широко используются для генерации *спектрального суперконтинуума* (белого света с очень высокой энергетической яркостью).

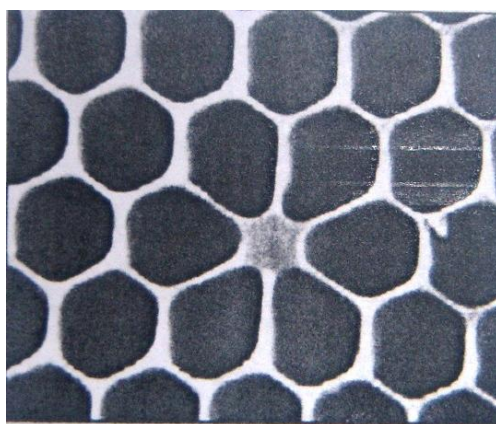


Рис. 3.19. Структура ФКВ с сильной нелинейностью. Волокно содержит большие размеры отверстий, тонкие кварцевые перегородки и малый диаметр сердцевины.[7]

Когда диаметр воздушных трубок увеличивается, и почти равен расстоянию между трубками, свойства ФКВ подобны свойствам кварцевого волокна без оболочки. ФКВ, содержащее всего одно кольцо воздушных трубок окружающую сердцевину, сочетают сильную нелинейность и малую дисперсию в нужном диапазоне длин волн. См. рис. 3.20.

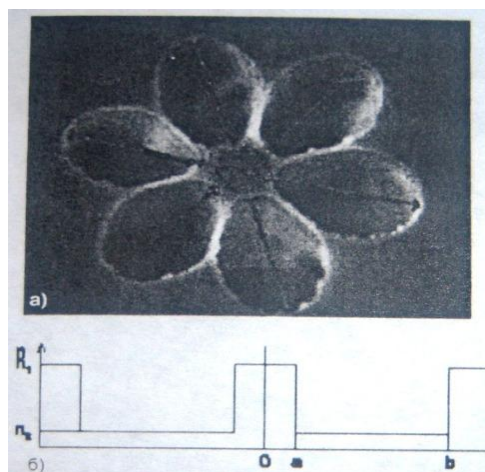


Рис. 3.20. ФКВ с упрощенной структурой. Центральная жила сплошная, боковые лепестки воздушные трубки. а) Сечение волокна. б) Профиль коэффициента преломления. [7]

Основные преимущества фотонно-кристаллических волокон:

- Одномодовый режим для всех длин волн излучения;
- Широкий диапазон изменения площади пятна основной моды-до сотен  $\text{мкм}^2$ ;
- Постоянное значение коэффициента дисперсии (дисперсионный наклон равен  $0,002 \text{ пс нм}^{-1} \text{ км}^{-1}$  для длин волн 1,3-1,5  $\text{мкм}$ )
- Высокие значения коэффициента дисперсии ( $2000 \text{ пс нм}^{-1} \text{ км}^{-1}$  для специально разработанных структур);
- Аномальная и нулевая дисперсия для длин волн меньше 1,3  $\text{мкм}$  (видимый спектр);
- Высокая нелинейность специальных волокон для генерации гармоник и суперконтинуума;
- Точно управляемая поляризация, дисперсия групповой скорости, спектр пропускания и двулучепреломление;
- Контролируемая локализация поля в воздушных отверстиях.

Созданы интегральные волноводы на основе фотонных кристаллов ниобата лития. На рис. 3.21 представлено изображение канального световода в кристалле ниобата лития. Он сформирован методом стандартной диффузии титана. В центральной части кристалла создан фотонный кристалл методом ионного травления. Диаметр отверстий 215 нм, период - 413 нм. Данный световод обладает фотонной запрещенной зоной в интервале от 1200 нм до 1600 нм с коэффициентом *экстинкции* (ослабления = поглощения + рассеяния света) 12 дБ.

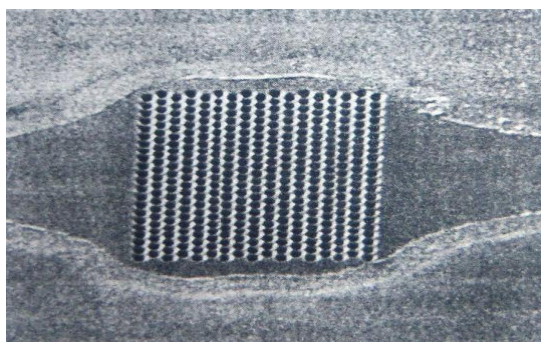


Рис. 3.21. Изображение интегрального волновода на основе фотонного кристалла в  $\text{LiNiO}_3$ . [7]

#### 3.12.4. Технология изготовления оптических волокон с ФКВ

Фотонно-кристаллическое волокно вытягивается из специальной заготовки. Она состоит из чистых кварцевых капиллярных трубок расположенных вокруг цельного кварцевого стержня. Эту заготовку нагревают в специальном тигле до  $2000^\circ\text{C}$ , когда кварцевое стекло размягчается. Все элементы сплавляются вместе и вытягиваются через отверстия в дне тигля, формируя заготовку в виде стержня диаметром около 1 мм с воздушными капиллярами диаметром менее 0,05 мм. Затем эта готовая стержневая заготовка (*преформа*) вытягивается в волокно. Это происходит в специальной вытяжной башне. см. рис. 3.22.

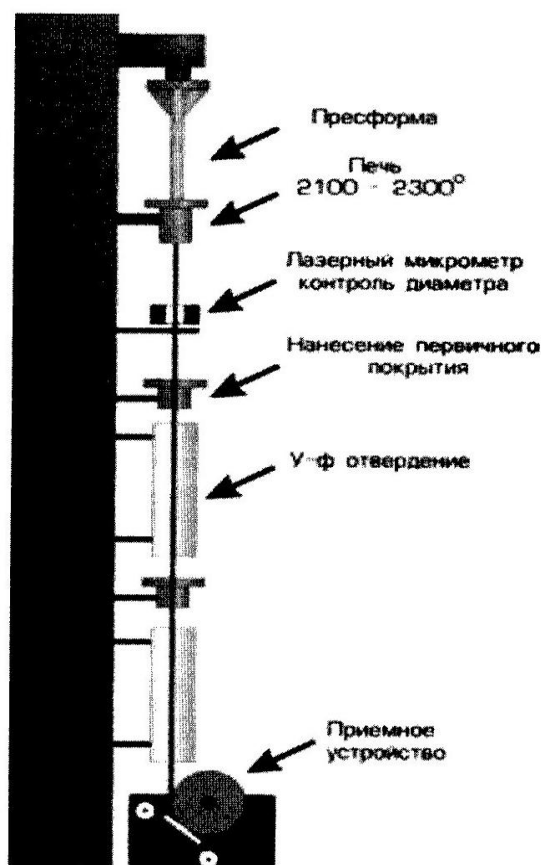


Рис. 3. 22. Принципиальная схема установки вытяжки волокна. [7]

Стрелками указано сверху вниз: Пресформа, Печь, Лазерный микрометр, Нанесение первичного покрытия, Ультрафиолетовое отверждение, Приемное устройство.

Процесс вытягивания начинается сверху башни, где стержневая заготовка зажимается в центрирующем патроне. Нижний конец заготовки подается в электрическую цепь, где нагревается до температуры больше  $2000^{\circ}\text{C}$ . Графитовый нагревательный элемент защищен средой из инертного газа аргона. Заготовка медленно сверху опускается в печь, откуда вниз выходит вытягиваемое из заготовки волокно. Скорость вытягивания и скорость подачи автоматически контролируются компьютером.

Диаметр волокна проверяется измерительным прибором с лазерным управлением. Полученные данные передаются в систему контроля, которая регулирует скорость вытяжной шпилевой лебедки, находящейся внизу башни. Увеличение диаметра волокна приводит к увеличению скорости вытягивания, и наоборот. Обычно диаметр волокна составляет от 80 до 125 мкм, а скорость вытягивания 3-10 м/с. Волокно охлаждается окружающим воздухом. У полученного вытягиванием волокна соотношение между геометрическими параметрами оболочки и сердцевины такое же, как у заготовки. Однако соотношение между размерами капилляров и сердцевины уменьшается в готовом волокне относительно стержневой заготовки.

Фирмой Blaze Photonics было выращено ФКВ со средним диаметром капилляров  $d \approx 25 \text{ нм}$ , а усредненное расстояние между капиллярами, т.е. период фотонно-кристаллической структуры  $\Lambda \approx 1 \text{ мкм}$ . Получение волокон с такими

параметрами, стало возможным после решения сложной технологической проблемы – одновременного обеспечения как строгой периодичности фотонной структуры оболочки волокна, так и постоянства отношения диаметра капилляров к периоду фотонной структуры ( $d/\Lambda = const$ ).

Одним из распространенных методов решения этой проблемы является использование многоэтапного процесса формирования готовой стрежневой заготовки, когда исходная заготовка многократно нагревается и протягивается до более узкого сечения. Периодический нагрев и вытягивание позволяют целенаправленно изменить параметр  $d/\Lambda$ .

Другой эффективный метод заключается в заполнении капилляров не воздухом, а другим веществом, например, стеклом другого состава, тогда получается волокно с «твердыми дырками». Возникает проигрыш в величине контраста показателя преломления сердцевины  $n_1 = 1,76$  и оболочки  $n_2 = 1,53$ , но возникает возможность создать фотонно-кристаллическое волокно (ФКВ) с рекордным коэффициентом нелинейности  $nl = 230 \text{ (Вт км)}^{-1}$  и потерями 5 дБ/м на длине волны 1655 мкм.

Затем волокно покрывается слоем акрилата и получает первичную защиту. Это происходит в башне. Первичная оболочка состоит из мягкого внутреннего слоя акрилата, и более жесткого наружного слоя. Некоторые производители используют силикон вместо акрилата. Первичная оболочка защищает волокно от влаги и предотвращает микро изгибы волокна. Сразу же после нанесения первичного покрытия оно отверждается под действие ультрафиолетового излучения. При второй проверке диаметр волокна проверяется диаметр первичного покрытия, и его соосность с волокном.

### 3.12.5. Применение ФКВ

ФКВ с малыми размерами центральной жилы снижаются пороги всех нелинейных эффектов. Это полезно при создании эффективных рамановских лазеров и усилителей, оптических переключателей и генераторов суперконтинуума. Последние могут применяться в волоконно-оптических системах со спектральным уплотнением (DWDM-системах) и в спектроскопии и метрологии. Стоимость таких волокон пока велика 500-1000 \$/м.

Первой областью применения ФКВ стало создание световодов с большой эффективной площадью для стыков с мощными лазерами. Они используются в высокоэффективных шнурах коммутации лазерного и оптического усилительного оборудования и в сплавных разветвителях.

ФКВ являются перспективными элементами для волоконно-оптических усилителей, в которых они применяются в качестве отрезков волокон легированных редкоземельным эрбием. Использование нескольких концентрических слоев воздушных отверстий в оболочке с большим внутренним диаметром (52 мкм) позволяет полностью задействовать световой поток мощных лазерных диодов накачки, направляя его через воздушные каналы оболочки ФКВ. Такие усилители позволяют не только достигать высокой мощности (примерно 33 Дб м) и эффективности преобразования



энергии накачки (свыше 21%), но и сохранять линейный режим для входного информационного сигнала.

### 3.12.6. Формирование фотонной запрещенной зоны субмикронными брэгговскими решетками

Оптические элементы, соединяющие свойства оптических волноводов и с одномерных структур с фотонными запрещенными зонами, позволяют решить проблемы фазового и группового синхронизма.

Распределенные брэгговские отражатели являются одномерными периодическими оптическими структурами, обладающими фотонной запрещенной зоной. Пример диаграммы состояний двухслойной периодической среды с разными показателями преломления приведен на рис. 3.23. Среда состоит из плоских периодически чередующихся слоев прозрачных диэлектриков двух типов с показателями преломления  $n_1 = 4,6$  и  $n_2 = 1,6$  и толщинами  $d_1 = 0,33a$  и  $d_2 = 0,67a$ , где  $a$  - период расположения слоев.

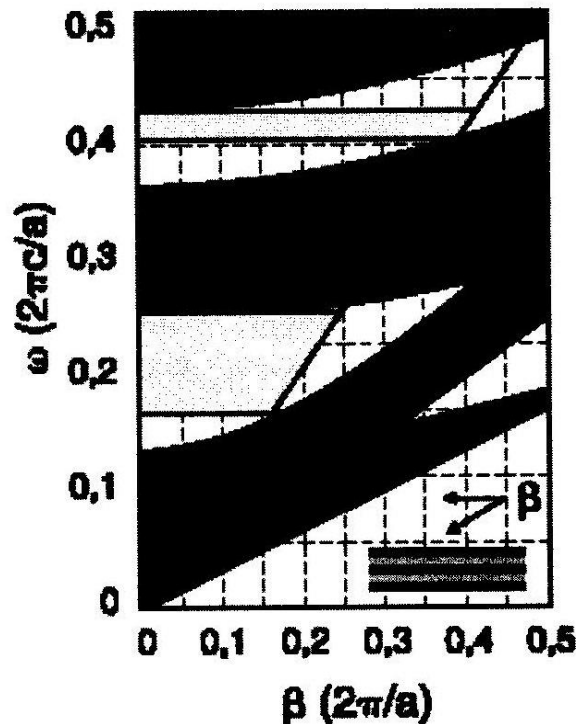


Рис. 3.23. Диаграмма состояний двухслойной периодической среды. Темным цветом выделены разрешенные зоны значений нормированной частоты  $\omega$  и проекции волнового вектора  $\beta$ . Серым цветом (возле частот 0,2 и 0,4) выделены трапециевидные области световых волн свободного пространства, для которых в периодической среде не существует преломленных волн ни при каких углах падения. [7]

На диаграмме появляются запрещенные зоны внутри области существования световой волны свободного однородного пространства. При падении световой волны на границу раздела двух сред, во вторую среду проникает преломленная бегущая волна. Если во второй среде существует волна с такой же частотой и постоянной распространения, то световые волны из запрещенной для двухслойной среды зоны отражаются от периодической

структуры. Во второй среде будет возникать неоднородная экспоненциально убывающая волна. Механизм образования запрещенных зон состоит в интерференционном сложении парциальных волн, отраженных от периодически повторяющихся границ слоев.

### 3.12.7. Волоконные световоды с брэгговскими решетками

Волоконная брэгговская решетка - это участок волоконного одномодового световода, в сердцевине которого организована периодическая структура показателя преломления с периодом  $\Lambda$ . Эта структура имеет определенное пространственное распределение, показанное на рис. 3.24. Решетка формируется в фоточувствительной сердцевине световода 1. Показатель преломления кварцевой оболочки 2 остается постоянным. Важным свойством волоконных брэгговских решеток является узкополосное отражение оптического излучения. Его относительная спектральная ширина составляет  $10^{-6}$ .

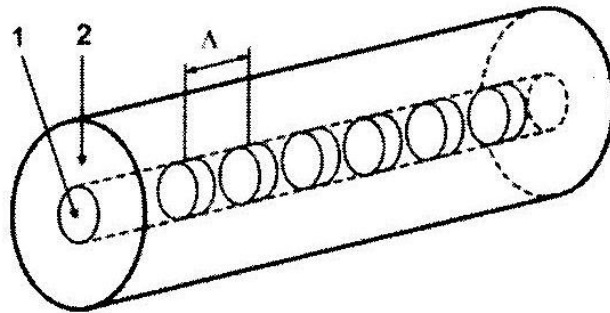


Рис. 3.24. Схематичное изображение брэгговской решетки. 1-фоточувствительная сердцевина световода. 2-кварцевая оболочка световода. [7]

Волоконные брэгговские решетки связывают основную моду световода с той же модой, идущей в обратном направлении. Для однородной решетки длины  $L$ , на резонансной длине волны коэффициент отражения

$$R = th^2(kL),$$

где  $k = \pi \Delta n_{\text{mod}} h / \lambda_{BG}$  - коэффициент связи,  $\Delta n_{\text{mod}}$  - амплитуда синусоидальной модуляции показателя преломления,  $h$  - часть мощности основной моды, которая идет по сердцевине световода,  $t$  - групповая задержка.

Спектральная ширина резонанса однородной решетки на полувысоте следующая [7]

$$\Delta \lambda = 2\lambda_{BG} \alpha \sqrt{\left( \frac{\eta_{BG} \Delta n_{\text{mod}}}{2n_{ef}} \right)^2 + \left( \frac{\Lambda}{L} \right)^2},$$

где  $\alpha \approx 1$  - параметр, для глубоких решеток с коэффициентом отражения  $R$  близким к 1, и  $\alpha \approx 0,5$  для решеток небольшой глубины.

На рис. 3.25 представлены спектральные зависимости коэффициента отражения  $R$  и групповой задержки  $t$  для однородной волоконной брэгговской решетки длиной  $L = 5 \text{ мм}$ . Спектральные характеристики, приведенные на рис. 3.25. а) и б), соответствуют решеткам с амплитудой модуляции наведенного показателя преломления  $\Delta n_{\text{mod}} = 5 \cdot 10^{-5}$  и  $7,5 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Несмотря на

одинаковую длину решеток, в согласии с формулой их спектральная ширина различна и составляет 0,18 нм и 0,64 нм соответственно.

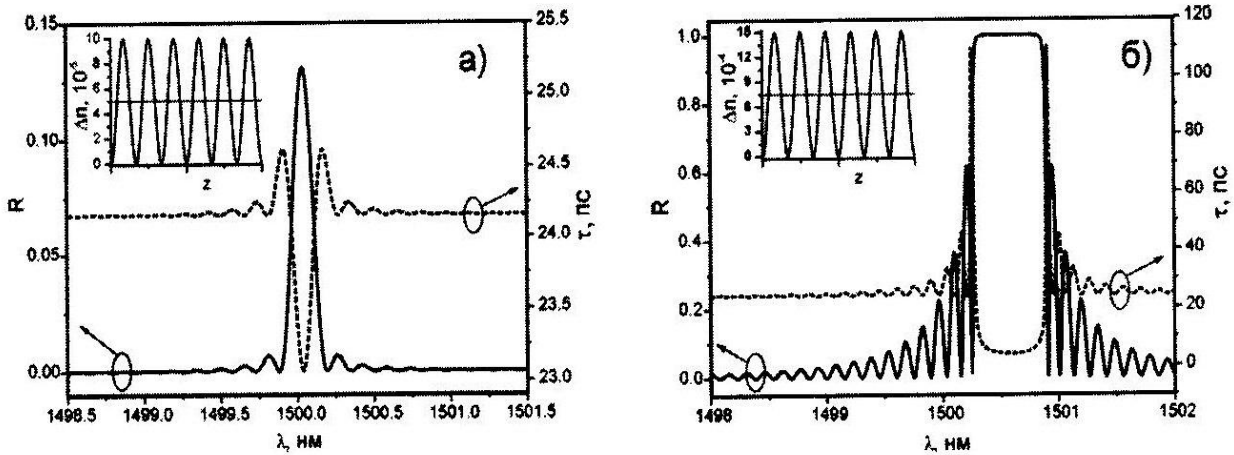


Рис. 3.25. а) Спектр отражения (сплошная кривая внизу) значения  $R$  по вертикали слева, и групповая задержка (в середине штрихованная кривая) значения  $t$  по вертикали справа, для амплитуды наведенного показателя преломления  $\Delta n_{\text{mod}} = 5 \cdot 10^{-5}$  (вверху слева). По горизонтали отложена длина волны  $\lambda$  в нанометрах. Полуширина на полувывсоте  $\Delta\lambda = 0,18$  нм.

б) То же самое для амплитуды модуляции  $\Delta n_{\text{mod}} = 7,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta\lambda = 0,64$  нм. [7]

Преимущества волоконных фотоиндуцированных решеток в сравнении с альтернативными технологиями (например, фотонно-кристаллические решетки) следующие: широкое разнообразие спектральных и дисперсионных характеристик, относительная простота изготовления с использованием интерференционных методов.

### 3.12.8. Сенсоры на основе оптических волноводов с фотонно-кристаллической структурой

Сенсор на основе оптических волноводов – датчик физических величин, в конструкции которого чувствительным элементом и передающей средой является оптический волновод. По принципу действия волноводные сенсоры разделяются на измеряющие интенсивность, фазу, состояние поляризации, спектральный или модовый состав излучения.

Волоконные световоды с одномерной или двумерной фотонно-кристаллической структурой как перспективные чувствительные элементы волоконно-оптических датчиков.

Резонансная длина волны брегговских решеток  $\lambda_{BG}$  зависит от температуры световода и приложенных к нему механических растягивающих или сжимающих напряжений. [7]

$$\Delta\lambda_{BG} = 2n\lambda \left\{ \left[ 1 - \left( \frac{n^2}{2} \right) [P_{12} - \nu P_{11} - \nu P_{12}] \right] \varepsilon + \left( \alpha + \frac{dn}{ndT} \right) \Delta T \right\},$$

где  $\Delta T$  - изменение температуры,  $\varepsilon$  - приложенное механическое напряжение,  $P_{ij}$

- коэффициенты упруго-оптического тензора,  $\nu$  - коэффициент Пуассона,  $\alpha$  - коэффициент расширения кварцевого стекла,  $n$  - эффективный показатель преломления основной моды.

Эта формула дает значения сдвига длины волны в зависимости от температуры  $\Delta\lambda_{BG} / \Delta T \approx 0,01 \text{ нм/К}$  и от относительного удлинения световода  $\approx 10^3 \times \Delta L / L_{\text{нм}}$ .

Прямым способом изменения смещения  $\Delta\lambda_{BG}$  является измерение спектра пропускания /отражения решетки спектроанализатором и широкополосным источником.

Преимущества волоконных световодов с ФКС

- Защищенность от электромагнитных полей,
- Высокая чувствительность, надежность,
- Широкий динамический диапазон измерений,
- Возможность спектрального и пространственного мультиплексирования чувствительных элементов,
- Малое время отклика на изменение измеряемой величины.
- Высокая коррозионная и радиационная стойкость.

Пример: Квазираспределенная система измерения температуры и деформации объектов разработанная в Центре волоконной оптики Института Общей Физики РАН под руководством академика Е.М.Дианова. см. рис. 3.26.

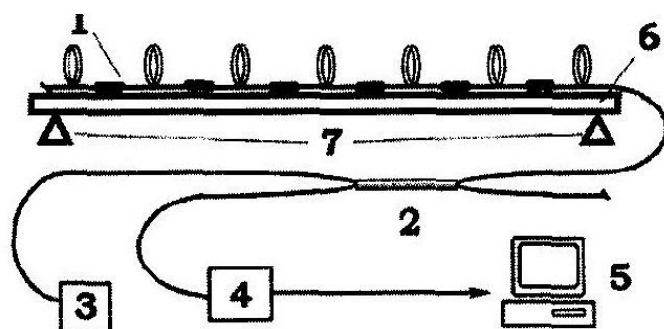


Рис. 3.26. Квазираспределенная система измерения температуры и деформации объектов.[7]

Широкополосный сигнал от полупроводникового источника света 3 через волоконно-оптический разветвитель 2 поступает в волоконную измерительную линию 1. Отраженный решетками сигнал через тот же ответвитель поступает на оптический анализатор спектра 4. Персональный компьютер 5 через требуемые промежутки времени считывает спектр и обрабатывает его специальной программой. Система содержит 12 решеток, что позволяет измерять температуру и деформацию  $\epsilon$  в шести пространственно разнесенных точках объекта. Спектр отражения системы решеток приведен на рис. 3.27. Приведенная серия решеток записана на одном отрезке стандартного волоконного световода *SMF-28* без применения сварок, что упростило конструкцию и повысило надежность её работы.

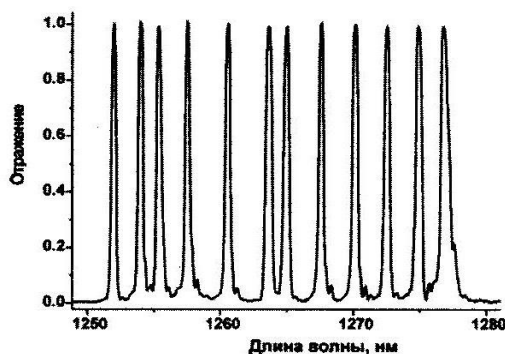


Рис. 3.27. Спектр отражения серии волоконных брэгговских решеток в системе измерения температуры и деформации. [7]

### 3.13. Периодические доменные структуры (ПДС) в сегнетоэлектрических кристаллах

#### 3.13.1. Периодические доменные структуры (ПДС)

Периодические структуры с, изменяющимся, от слоя к слою набором электрических, оптических, упругих или пьезоэлектрических характеристик, сформированными в диэлектрических материалах, представляют определенный интерес. Он связан с возможностью их применения для генерации или преобразования частоты оптического или акустического излучения. Периодические и квазипериодические структуры обладают локализацией электронных состояний, оптических и упругих свойств.

*Фотонные кристаллы* - это класс диэлектрических материалов с одно-двух – и трехмерными периодическими структурами. Основной особенностью является зависимость коэффициента пропускания или отражения электромагнитных волн от параметров периодической структуры. Частотные интервалы полного пропускания или отражения определяются кратностью периода структуры длине соответствующей волны.

*Фотонная запрещенная зона* – это зона в спектре энергий, в которой коэффициент пропускания практически равен нулю.

*Фононные кристаллы* – кристаллы с периодической структурой состоящей из чередующихся областей с различными значениями модулей упругости или пьезоэлектрических модулей. Другое название этих периодических структур – *оптические или акустические сверхрешетки*.

В линейном приближении для одномерного структуры приложение внешних электрического поля или магнитного поля создает перестройку фотонного спектра.

При распространении электромагнитной волны через двумерную сверхрешетку, возникает сложная картина разрешенных и запрещенных зон, при условии равных периодов в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Заштрихованные полосы соответствуют запрещенным зонам спектра двумерной сверхрешетки с периодом  $D$ . См. рис. 3. 28.

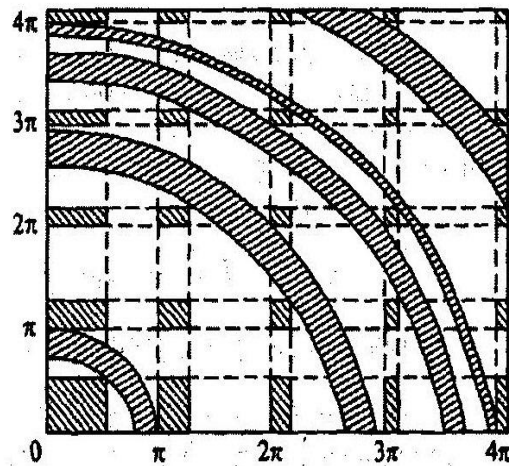


Рис. 3.28. Схематическое изображение запрещенных и разрешенных зон в двумерной сверхрешетке. Периоды равные и по обеим осям откладываются фазы  $q_1 D = q_2 D = \frac{\omega}{c} D$ , где  $D$  – пространственный период квадратной сверхрешетки. Заштрихованные квадраты и прямоугольники отвечают разрешенным частотам. Заштрихованные дуги соответствуют запрещенным зонам спектра. [7]

Во второй половине 1980–х годов были разработаны новые способы формирования *периодических доменных структур (ПДС)* в ряде кислородооктаэдрических сегнетоэлектриков (ниобат лития  $LiNbO_3$ , танталат лития  $LiTaO_3$ ,  $KTiOPO_3$ , титанат бария  $BaTiO_3$ ). В сегнетоэлектриках ПДС образуют домены с поляризацией, инвертированной по отношению к первоначально существовавшей однородной спонтанной поляризацией, и домены, сохраняющие направление спонтанной поляризации. Обычно формируется ПДС с антипараллельной ориентацией доменов «голова к хвосту» или «голова к голове» см. рис. 3.29.

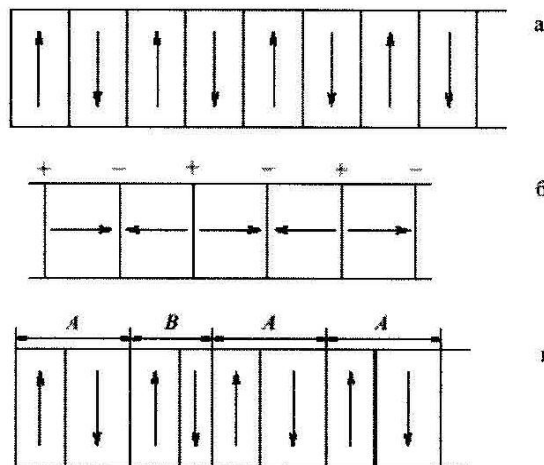


Рис. 3.29. Периодические доменные структуры (сверху вниз): а) типа «голова к хвосту», б) типа «голова к голове», в) квазипериодического типа. [7]

Домены в ПДС имеют размеры от миллиметров до десятков нанометров. ПДС, сформированные в сегнетоэлектриках, используют для преобразования когерентного оптического излучения во вторую гармонику, и для генерации и преобразования акустических колебаний. Главной проблемой практического

использования периодических доменных структур является большая величина напряженности электрического поля для изменения размеров доменов в них.

*Квазипериодические доменные структуры (КПДС)* в сегнетоэлектриках образованы системой антипараллельных ( $180^\circ$ ) доменов отличающихся своими размерами. В таких системах фазовое согласование между первой и второй гармониками зависит от разности размеров доменов. Генерация оптической или акустической второй гармоники происходит в более широком диапазоне частот.

### 3.13.2. Методы формирования индуцированных доменов и периодических доменных структур в сегнетоэлектриках

Образование  $180^\circ$ - градусных доменов в оксидных сегнетоэлектриках связано с нецентральносимметричным расположением катионов металлов относительно подрешетки анионов кислорода. Направление смещения катионов определяет направление вектора поляризации в домене, из одного положения в другое тоже несимметричное. Методы переполяризации разделяются на использующие внешние электрические поля и использующие градиенты внутренних электрических полей.

Метод формирования ПДС внешним полем состоит в предварительном нанесении системы полосовых электродов на поверхность тонких образцов (толщина  $d < 1\text{ мм}$ ), перпендикулярных осям поляризации. см. рис. 3.30.

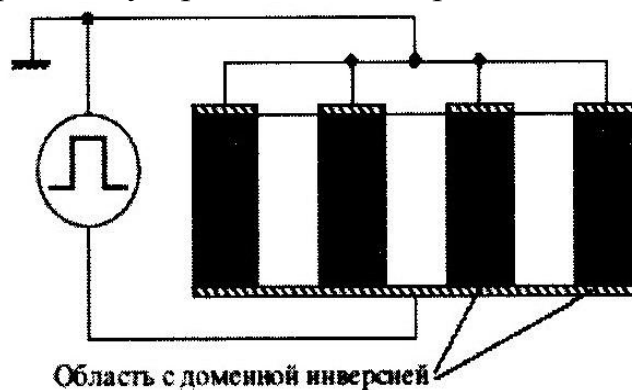


Рис. 3.30. Формирование периодической доменной структуры в импульсном электрическом поле[7].

К электродам прикладывалось электрическое поле, обратного по знаку полю поляризации, и превышающего его по величине. Возникла структура инвертированных доменов типа «голова к хвосту». Глубина доменов была пропорциональна времени воздействия и напряженности приложенного поля. Грани доменов были параллельны оси поляризации. Наиболее эффективным является приложение импульсов электрического поля.

Минимальные размеры доменов составляют 1-10 мкм в пластинах толщиной до 0,5 мм. см. рис. 3.31. В высококоэрцитивных материалах пробой между электродами преодолелся использованием жидких электролитических контактов.

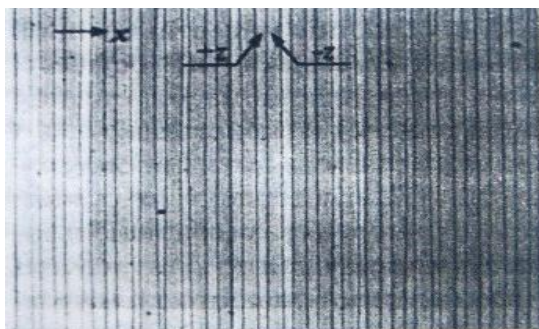


Рис. 3.31. Доменная структура с периодом 6,5 мкм, полученная при обратном переключении в электрическом поле с напряженностью 20,75 кВ/мм. Период электродов - 6,5 мкм. Использовались жидкие электролитические контакты через диэлектрическую маску толщиной 0,5 мкм с толщиной окна 1 мкм. Пластина ниобата лития толщиной 0,5 мм, поверхность (0001). [7]

Приложение импульсных электрических полей превышающих по амплитуде коэрцитивные поля приводит к следующей кинетике. Вначале домены в виде острых игл наноразмеров образуются возле электродов, затем начинается их выстраивание по всему объему. В ниобате лития формировались полосовые домены с шириной менее 100 нм и цепи круглых и треугольных доменов диаметром 30-50 нм с линейной плотностью до  $10^4 \text{ мм}^{-1}$ .

Методы образования ПДС во внутренних полях состоят в создании области пространственного заряда путем сканирования поверхности сегнетоэлектрика узким электронным пучком или ионным пучком с диффузией протонов или ионов металла (титана). Появляется большое количество электронов, создающих пространственный заряд. Образующееся при этом электрическое поле, направленное навстречу полю спонтанной поляризации, создает инверсию поляризации, особенно при высоких температурах. См. Рис. 3.32.

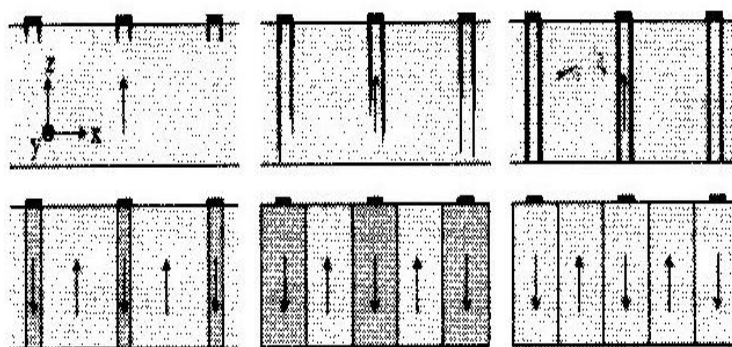


Рис. 3.32. слева направо: Кинетика формирования периодической доменной структуры в сегнетоэлектрике при приложении электрического поля. [7]

### 3.13.3. Распространение и генерация оптических волн в ПДС волн

ПДС можно рассматривать как систему анизотропных сред, разделенных границами, на которых в зависимости от класса симметрии среды происходит изменение диэлектрических, электрооптических, упругих пьезоэлектрических и или магнитоупругих параметров. Границы доменов усиливают нелинейность



кристаллов и отражение, преломление и генерацию основной и высших гармоник.

Приложение постоянного электрического поля к ПДС вследствие электрооптического эффекта создает периодические изменения значения и знака показателя преломления  $n$  и коэффициента диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ .

Изменение показателя преломления приводит к фазовому сдвигу  $\phi$  для волны, распространяющейся через домен: [7]

$$\phi = \frac{\pi r n_e^3 E L}{\lambda} (E_0 P_0),$$

где  $r$  - электрооптический коэффициент,  $n_e$  - необыкновенный показатель преломления среды,  $P_0$  и  $E_0$  - единичные вектора поляризации и приложенного поля в домене,  $L$  - длина образца в направлении распространения луча,  $\lambda$  - длина волны.

Вследствие различия знака электрооптического коэффициента  $r$  фазовые углы  $\phi$  будут иметь противоположные знаки для соседних доменов. Максимальный эффект возникает при коллинеарности векторов поляризации в доменах и электрического поля. Это позволяет рассматривать ПДС как фазовую дифракционную решетку, период которой равен периоду ПДС.

Когерентный оптический пучок, распространяющийся вдоль ПДС, будет претерпевать отражение и преломление на каждой границе раздела. В результате, возникает сложная структура волн, идущих в прямом и обратном направлениях, и взаимодействующих между собой.

Теория связанных мод, описывает распространение электромагнитного излучения в периодической слоистой структуре. Все взаимодействия сводятся к двум волнам с волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$ , которые движутся в одном или взаимно противоположных направлениях. Их сильное взаимодействие возникает при выполнении:

1) условия продольного фазового синхронизма

для однонаправленных волн:  $\Delta k = k_1 - k_2 - k_m = 0$ , где  $m = 1, 2, 3, \dots$ ,

для противоположно направленных волн:  $\Delta k = k_1 + k_2 - k_m = 0$ , и

2) динамического соотношения волнового вектора  $k_m$  и длины ПДС  $L$

$$|k_m|L = (2m+1)\frac{\pi}{2} \text{ где } m = 1, 2, 3, \dots$$

Максимальное отражение возникает при  $|k_m|L = m\pi$ ,

здесь  $k_m = m\frac{2\pi}{d}$  - волновой вектор периодической доменной структуры.

Дифракция оптического пучка наблюдалась в кристалле ниобата лития, в котором была сформирована совершенная доменная структура. При распространении плоскополяризованного пучка вдоль доменных границ и приложении электрического поля вдоль доменных границ возникает дифракция Рамана-Ната с эффективностью преобразования 98%.

Использование ПДС повышает быстродействие управления параметрами оптического пучка и позволяет создать модуляторы с управлением в гигагерцовом диапазоне. В ниобате лития на базе ПДС создан дефлектор оптических пучков.

### 3.13.4. Нелинейные оптические эффекты в ПДС

#### *Генерация оптических гармоник*

Известно, что в атомной системе, наведенная электрическим полем, поляризация нелинейно зависит от напряженности поля

$$P_i = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

где  $\chi_{ijk}^{(2)}$  - нелинейная восприимчивость второго порядка (тензор третьего ранга), отвечает за генерацию второй гармоники, параметрическое усиление и параметрическую генерацию;

$\chi_{ijkl}^{(3)}$  - нелинейная восприимчивость третьего порядка (тензор четвертого ранга), отвечает за генерацию третьей гармоники и комбинационное рассеяние.

#### *Резонансное взаимодействие оптических волн в неоднородной среде*

Линейный рост интенсивности второй гармоники осуществляется за счет такого выбора размера доменов, чтобы на каждой границе между ними происходил сдвиг обобщенной фазы на угол  $\pi$ . Условие квазисинхронизма для второй гармоники принимает вид [7]

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 - k_m = 0,$$

где  $k_2 = \frac{2\pi n_2}{\lambda_2}$ ,  $k_1 = \frac{2\pi n_1}{\lambda_1}$  - волновые вектора второй гармоники  $2\omega$  и основной частоты  $\omega$ ;  $n_1, n_2$  - показатели преломления на основной частоте и второй гармонике соответственно.

Для фазового согласования когерентных оптических пучков предлагалась использовать одномерную пространственную периодическую модуляцию нелинейной диэлектрической восприимчивости.

Если нелинейная диэлектрическая восприимчивость  $\chi_{ijk}^{(2)}$  описывается тензором третьего ранга, то на границах доменов в средах без центра симметрии, такие восприимчивости меняют знак (см. рис. 3.33 а). Они представляются распределениями вида [7]:

$$\chi(r) = \frac{4}{\pi} \chi_0 \frac{1}{m} \cos(k_m r)$$

где  $k_m = 2\pi m / D$  - волновой вектор периодической доменной структуры (ПДС).

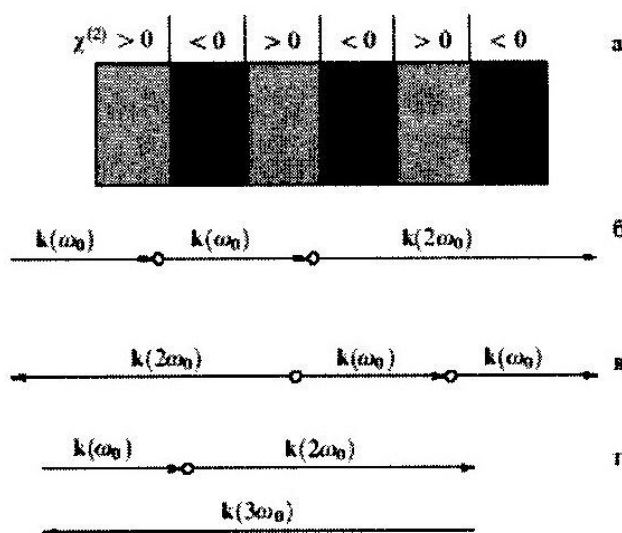


Рис. 3.33. а) Нелинейные восприимчивости  $\chi_{ijk}^{(2)}$  меняют знак на границах доменов.

б) Генерация второй гармоники в пучке, распространяющемся в одну сторону (слева направо).

в) В ПДС генерация второй гармоники в пучке, распространяющемся в обратную сторону.

г) В ПДС генерация третьей гармоники за счет трехволнового взаимодействия  $\omega + 2\omega \rightarrow 3\omega$ . [7]

На рис. 3.34. показана зависимость интенсивности второй гармоники в монодоменном образце и в ПДС.

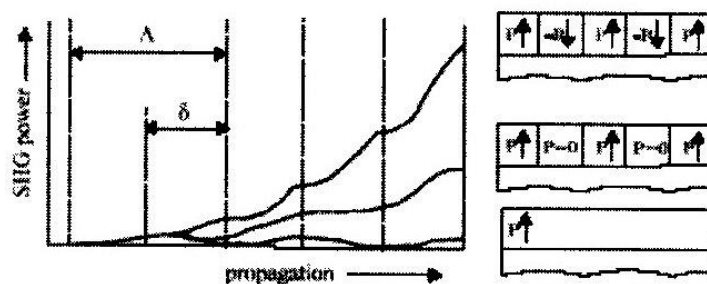


Рис. 3.34. Зависимость интенсивности второй гармоники при распространении в монодоменном образце (внизу), в периодической доменной структуре «голова к хвосту» (верхняя кривая). [7]

Периодические и квазипериодические доменные структуры (ПДС и КПДС) имеют следующие преимущества перед однородными нелинейными структурами:

1. Повышение коэффициента эффективности нелинейного преобразования  $\eta = \frac{d_{eff}^2}{n_1^2 n_2}$  и использование наиболее эффективных нелинейных оптических коэффициентов. При использовании доменных структур, коэффициент наибольший, нелинейный элемент  $d_{33}$  становится пригодным для фазового согласования. Так как  $d_{ij\text{eff}} = k_m d_{ij}$ , то коэффициент оптического

преобразования возрастает в  $\left(\frac{2d_{33}}{\pi d_{ij}}\right)^2$  раз. Здесь  $d_{ij}$  - нелинейные оптические коэффициенты. Степень эффективности применения ПДС представлена в таблице.

Нелинейные коэффициенты качества в материалах с однородной нелинейностью и с периодическими доменными структурами приведены в табл. 3.2.[7]

Табл.3.2

Однородно нелинейные материалы			Периодически нелинейные материалы		
Материал	$d_{ij}$	$\eta = \frac{d_{eff}^2}{n_1^2 n_2}$	Материал	$d_{ij}$	$\eta = \frac{d_{eff}^2}{n_1^2 n_2}$
$LiNbO_3$	$d_{15} = 6$	3,4	$LiNbO_3$	$d_{33} = 30$	34
$KTiOPO_4$	$d_{24} = 4$	2,7	$KTiOPO_4$	$d_{33} = 17$	18
$LiTaO_3$	$d_{31} = 3$	2,6	$LiTaO_3$	$d_{33} = 19$	13

В структурах волноводного типа, сформированных на поверхности кристаллов  $LiNbO_3$ , и содержащих ПДС с периодом 4-7 мкм, была получена генерация голубого света (510-480 нм) от перестраиваемых лазерных диодов (770-1040 нм). При мощности лазерных диодов 120-150 мВт, мощность излучения второй гармоники составляла 25-30 мВт.

2. За счет использования различных видов нелинейных взаимодействий, особенно для квазиПДС, оказалось возможным осуществить многоволновое преобразование во вторую гармонику, и получать вторую гармонику в обратном направлении к входящему пучку (см. рис. 33.3.в). С использованием квазиПДС в танталате лития была получена генерация второй гармоники от перестраиваемого параметрического лазерного генератора в голубом, зеленом, красном и инфракрасном диапазонах с эффективностью преобразования энергии  $\approx 5\%$ . См. рис. 3.35.



Рис. 3.35. Экспериментальный спектр второй гармоники, преобразованной на квазиПДС в танталате лития. [7]. Длина волны второй гармоники равна половине длине волны основной гармоники. Слева направо (в мкм): 0,48 – голубая, 0,54 - зеленая, 0,64, 0,68 – красные, 0,785 – инфракрасная.

3. Использование ПДС позволяет повысить быстродействие вследствие сокращения длины взаимодействующих волн. Это позволяет преобразовать во вторую гармонику импульсы длительностью в несколько фемтосекунд ( $10^{-15}$  сек).

### Параметрическое преобразование

Оптические параметрические генераторы, предложенные в 1962 г. С.А. Ахматовым и Р.В. Хохловым применяются в качестве источника когерентного излучения в новых частотных диапазонах. Считая, что все волновые вектора коллинеарны, условие волнового синхронизма для ПДС при параметрическом взаимодействии первого порядка следующее[7]

$$\Delta k = k_p - k_1 - k_2 = 0 \text{ при } \omega_p = \omega_1 + \omega_2,$$

где  $k_p, \omega_p$  - волновой вектор и частота поля накачки,  $k_1, k_2, \omega_1, \omega_2$  - волновые вектора и частоты параметрически генерируемых колебаний.

Путем изменения периода ПДС можно изменять длины волн параметрически генерируемых колебаний см. рис. 3.36.

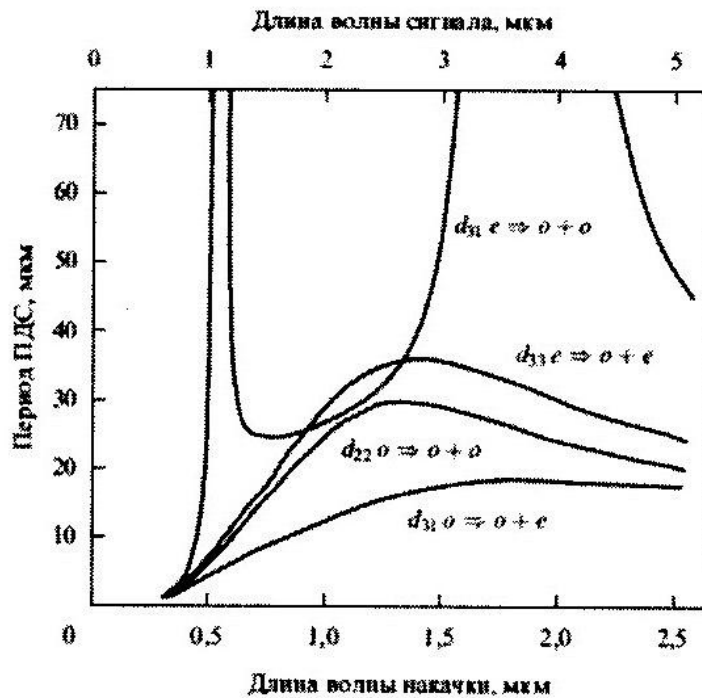


Рис. 3.36. Соотношение длин волн параметрически генерируемых сигналов и периода ПДС: e – обыкновенный луч, o – необыкновенный луч.

По вертикали отложен период ПДС (мкм).

По горизонтали (вверху) - длина волны сигнала (мкм).

По горизонтали (внизу) – длина волны накачки (мкм). [7]

Пример. С использованием ПДС с размерами доменов 2-4 мкм создан параметрический генератор с накачкой волной второй гармоники от лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом ( $\lambda = 0,53 \text{ мкм}$ ).

### 3.14. Наномашины и наноприборы

#### 3.14.1. Микроэлектромеханические системы (МЭМС)

*Микроэлектромеханические системы (МЭМС)* – наиболее интенсивно развивающийся сектор современной электроники, называемый микроэлектромеханика, который занимается созданием устройств для преобразования электрической энергии в механическое движение.

Отличие механического поведения машин в макро и наном мире:

1. В наномасштабных объектах отношение площади поверхности к объему детали много больше, чем у устройств макромира, и чисто поверхностные эффекты (например, трение) становятся значительными.

2. В микро и наном мире на механическое поведение детали можно существенно повлиять, изменив тонкий слой материала на её поверхности.

3. Молекулярные силы притяжения между нанообъектами могут превышать упругие силы отталкивания (возникает прилипание).

4. Электростатическая сила, превышает электромагнитную силу, на микро размерах и в наноразмерах становится подавляющей.

Пример 1. МЭМС – датчик, для активации воздушных подушек безопасности в автомобилях.

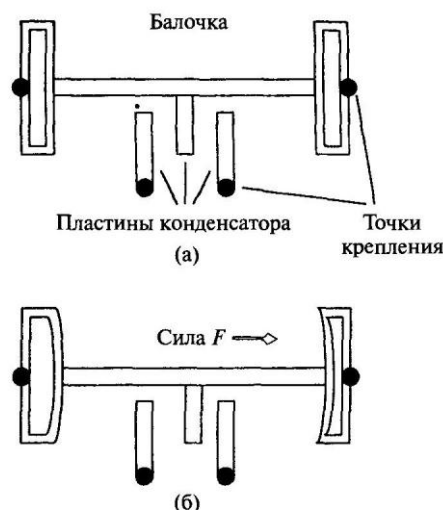
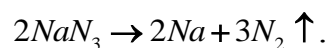


Рис. 3.37. Схема МЭМС-устройства используемого для приведения в действие подушки безопасности в автомобиле при его столкновении с препятствием. [1]

На рис.3.37.а изображено исходное состояние устройства, которое состоит из горизонтальной кремниевой балочки, длиной несколько микрон, прикрепленной к двум вертикальным полым стойкам, имеющие гибкие стенки. Когда автомобиль, движущийся слева направо, сталкивается, горизонтальная балочка продолжает двигаться по инерции вправо, что вызывает изменение зазора между пластинами конденсатора (см. рис. 3.37.б). Это меняет емкость конденсатора, который инициирует импульс электрического тока через нагревательную спираль, помещенную в капсулу с азидом натрия  $NaN_3$ . Мгновенное нагревание приводит к взрывообразному разложению содержимого капсулы



Выделяющийся газ азот надувает подушку безопасности.

Пример 2. Чувствительный детектор постоянных магнитных полей содержит *кантилевер* - закрепленную с одной стороны консольную балочку субмикронных размеров способную колебаться под действием механического, магнитного или теплового возбуждения. Одна из поверхностей балочки покрыта материалом с хорошими магнестрикционными свойствами. При помещении в магнитное поле материал покрытия меняет свои размеры, что приводит к изгибу кантилевера и изменению резонансной частоты его колебаний. См. рис. 3.38. Нанокантилеверы имеют высокие значения добротности  $Q=10^5$  и низкий уровень термомеханических шумов. Мощности в  $10^{-12}$  Вт достаточно для работы НЭМС-прибора с низким отношением сигнал/шум.

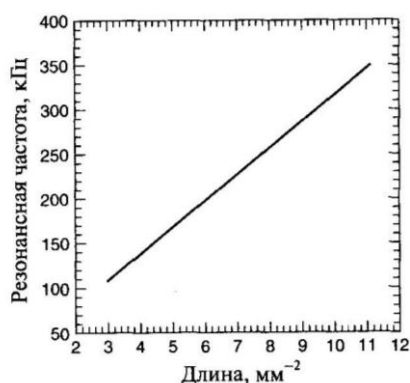


Рис. 3.38. График зависимости резонансной частоты МЭМС-кантилевера от квадрата обратной длины балки. [1]

Пример 3 Оптико-механические МЭМС [9] используют поворотные микрозеркала с двумя степенями свободы установленные на торсионных подвесах. Это позволяет управлять микрозеркалами в целях отключения или переадресовки каждого канала в отдельности. Луч света из каждого входного или выходного световолокна через свою фокусирующую оптику нормально падает на свое поворотное микрозеркало. Матрица микрозеркал находится на единой панели панели. Лучи после микрозеркал падают на большое неподвижное зеркало, расположенное сбоку от пучка, которое перераспределяет лучи между световолокнами. Это зеркало, расположенное сбоку от вертикального пучка световолокон, выполняет роль трехмерного маршрутизатора световых потоков для оптоволоконных каналов связи. Микрозеркала как переключатели света позволяют отключать или переадресовывать каждый канал в отдельности. см. рис.3.39-40.

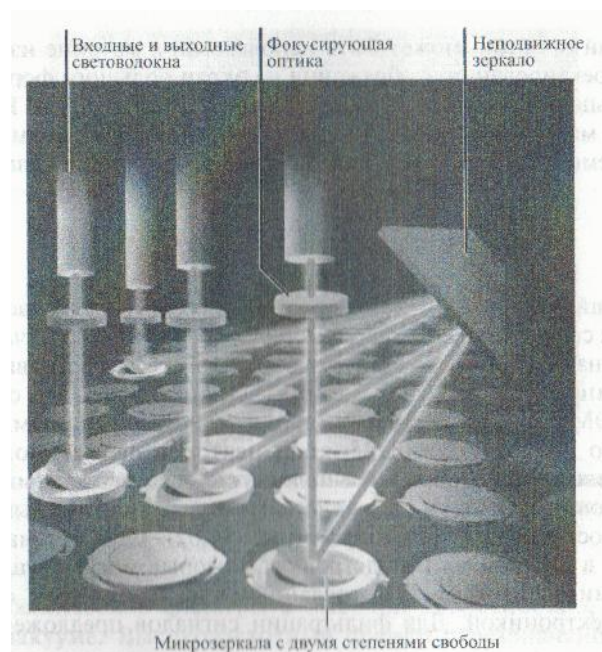


Рис.3.39. Оптико-механическое МЭМС с поворотными микрозеркалами в виде трехмерного маршрутизатора световых потоков фирмы Texas Instrument Inc [9]

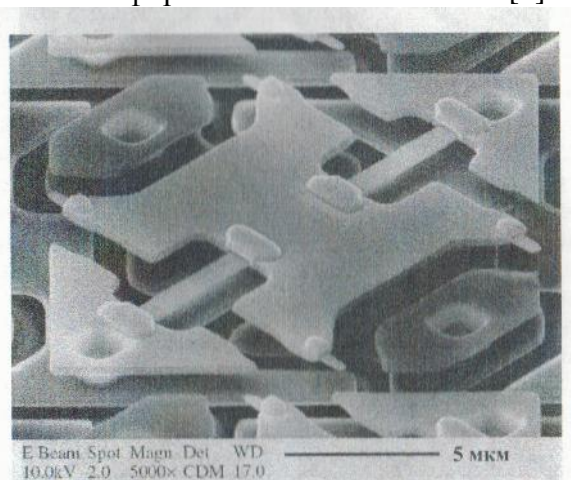


Рис.3.40. Микромеханический подвес микрозеркала (типа качели) для матричного оптико-механического дисплея фирмы Texas Instrument Inc. [9]

### 3.14.2. Нанозлектромеханические системы (НЭМС)

*Нанозлектромеханические системы (НЭМС)*- это направление в рамках развития программ работ по нанотехнологии и микроэлектронике под названием «нанозлектромеханика», продолжение МЭМС в нанобласть.

К настоящему времени выделяются:

1. Устройства, в которых перемещение фиксированной массы находится в зависимости от напряжения, поступающего от микросхемы, например, в стабилизаторах частоты.

2. Устройства, в которых микросхемы регистрируют перемещение фиксированной массы, инерционные устройства (например, акселерометры).

3. Устройства, в которых величина перемещаемой массы определяется внешними факторами, например, в датчиках газового состава.

4. Устройства, в которых при электромеханическом преобразовании энергии возникают механические силы, используемые для совершения работы



в пределах корпуса микросхемы механической работы (нанодвигатели, наноактюаторы), (НЭМС-фильтры).

Наиболее простые, базовые элементы НЭМС-наноконсоли и нанобалки, которые являются механическими микрорезонаторами. Они имеют нанометровые размеры с различными возможными конфигурациями, создаваемыми в основном из монокристалла кремния. Более сложные конструкции это мембраны круглые или прямоугольные.

Кремний обладает высоким механическими параметрами, модуль Юнга =  $3 \cdot 10^{11}$  Н/м, прочность на изгиб и разрыв. В настоящее время кремний является базовым материалом для МЭМС и НЭМС. Однако при изготовлении микро и наноконсолей используются карбиды и нитриды SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN и др.

Характерные размеры нановибраторов (наноконсолей и нанобалок) будут находиться в следующем диапазоне: толщина 10-50 нм, длина 10-1000 нм, ширина 20-100 нм.

Движущей силой перехода на новый масштаб выполнения МЭМС является перспектива получения новых функциональных возможностей приборов или возможность значительного качественного улучшения уже достигнутых на технологии МЭМС характеристик.

Масштабным применением нанорезонаторов является использование их как считывающих элементов для регистрации присутствия и изменения нанообъемов концентраций химических элементов, токсических веществ, включая взрывчатых веществ.

Задачей наноэлектромеханики является построение наноманипуляторов, способных оперировать отдельными молекулами и атомами. В настоящее время для этих целей применяют атомно-силовые сканирующие туннельные микроскопы, которые недостаточно эффективны в управлении. Инструментом таких наноманипуляторов могут быть наноконсоли выступающие в роли нанопинцетов, которые могут перемещать отдельные молекулы и синтезировать новые органические наноструктуры.

*Актуаторы* – устройства, преобразующие электрическую энергию в механическую и наоборот. Пример: актуатор состоящий из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двухсторонним скотчем (см. рис. 3.41). Изолирующий пластиковый зажим скреплял листы сверху и фиксировал электрические контакты. Листы помещали в электролит из одномолярного раствора NaCl. Несколько вольт приложенного напряжения изгибает лист, т.к. углеродные нанотрубки деформируются под действием сообщенного им электрического заряда. Переменное напряжение вызывает колебание такого кантилевера.

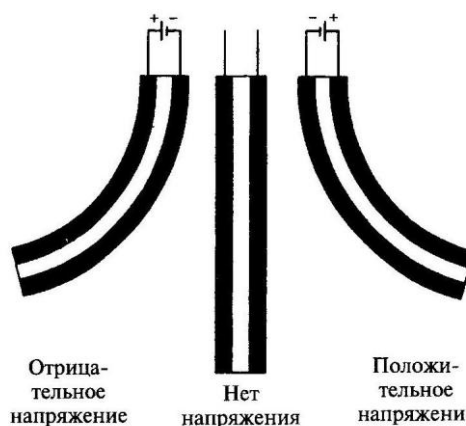


Рис. 3.41. Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых двухсторонним скотчем. Справа положительное механическое напряжение. [1]

Этот опыт показывает, что возможно создание наноразмерных актуаторов, использующих всего три однослойных углеродных нанотрубки: две внешние должны быть металлическими, внутренняя нанотрубка - изолирующая. Они должны быть выставлены параллельно и находится в плотном контакте.

Молекула азобензола изображена на рис. 3.42. При облучении светом длиной волны 313 нм она может изменить свою конфигурацию с *транс*-изомерной формы на *цис*-изомерную. Если облучать *цис*-изомер светом с длиной волны 380 нм, то молекула возвращается в *транс*-форму. *Цис*-изомер короче, чем *транс*-изомер.

Построена молекулярная машина, основанная на фотоизомеризации азобензольного полимера. При облучении полимера, прикрепленного к кантилеверу импульсами света 420 нм и 365 нм, балка кантилевера совершает колебания. Это первая демонстрация искусственной одномолекулярной машины, которая преобразует энергию света в механическую работу.

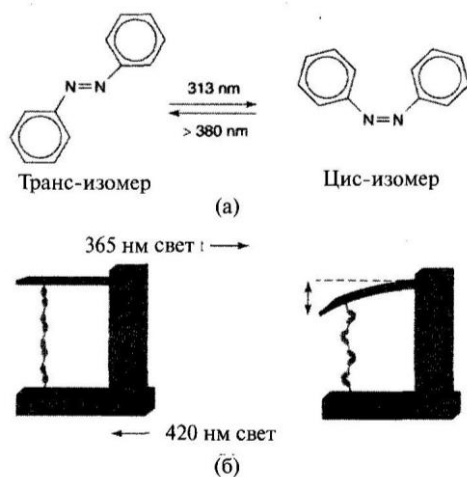


Рис. 3.42. а) Индуцированная ультрафиолетовым светом *цис-транс* изомеризация азобензола. б) Молекулярная машина, основанная на индуцированном светом изомерных превращениях азобензольного полимера. Он сокращается при переходе в *цис*-форму, вызывая изгиб кантилевера. [7]

После создания микро- и нано- электромеханических систем следует создание микро и нано роботов. В программе «Smart dust» - умная пыль,

создано семейство мини роботов, размером с пылинку, способных создать сеть для передачи акустической и световой информации.[9]

Молекулярные переключатели могут стать основой устройств для хранения информации, и логических схем в компьютерах, использующих двоичную систему. Если молекула может находиться в двух различных состояниях, в форме А, или В и обратимо переводится внешними воздействиями (свет или напряжение) из одного состояния 0 в другое 1, это можно использовать для запоминания информации. Оба состояния должны быть термостойчивыми и способными переключаться много раз. Эти два состояния должны быть различимыми для некоторого зонда. Такое зондирование называется режимом чтения.

Схема переключателя на основе молекулы азобензола, которая имеет цис-форму и транс-форму показана на рис. 3.43. Цис-изомер восстанавливается до гидробензола в электрохимическом процессе путем добавления двух атомов водорода под действием более отрицательного потенциала, а затем возвращается к транс-изомеру путем окисления, удаляющего атомы водорода. Для построения молекулярного компьютера необходимы различные соединения молекулярных переключателей в виде молекулярных логических элементов булевой алгебры.

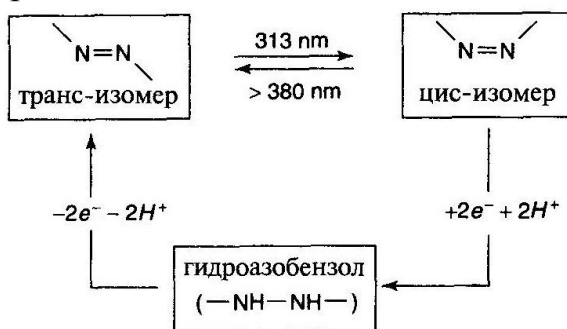


Рис. 3.43. Схема управления процессом переключения азобензола, посредством фотоизомеризации (вверху) и электрохимии (внизу) позволяющая реализовать двухрежимный переключатель. [1]

#### 3.14.4. Материалы и технологии будущего

Новые методы визуализации и манипуляции атомами, молекулами, кластерами и структурами позволяют создавать материалы с заранее заданными свойствами для конкретных целей. Материаловедение демонстрирует тенденцию проектирования от материалов, играющих пассивную структурную роль к материалам с активной функцией. Поэтому материалы будущего разрабатываются в совместной работе ученых разных специальностей от инженеров-электронщиков до химиков и клеточных биологов.

Материаловедение в настоящее время рассматривает поведение материи всюду кроме экстремальной области физики элементарных частиц. Расширение применения связано с *масштабом* и *функцией*. Ключевой концепцией масштаба является иерархическая структура, которая определяется через множество шкал длин. Материалы приобретают функциональность, становятся активными, и начинают действовать как машины или приборы.

В 1990 гг. инновацией при синтезе материалов были комбинаторные методы получения композиционных материалов путем смешивания различных компонентов или веществ случайным или модулируемым образом. Например, создание мезопоровой формы диоксида кремния МСМ-41, содержащей цилиндрические каналы диаметром 10-100 нм, одинаковые по размеру в виде упорядоченных шестиугольников. Понимание процесса формирования, которое было достигнуто, включает матричную сборку самособирающихся кластеров молекул ПАВ, что является существенным элементом конструктивной разработки подобных материалов в настоящее время.

Разработки в надмолекулярной химии дают необходимый для материаловедов контроль над структурой материала в нанометровом масштабе. Надмолекулярная и коллоидная химия используют целые молекулы как блоки и разрабатываются пути их сборки в организованные структуры, используя водородные связи или координационный химизм ионов металлов.

Электрохимическая обработка в водном растворе дает тонкие пленки технологически ценной оксидной керамики: титановокислый барий, стронций и ниобат лития. Электроосаждение используют для получения многослойных сверхрешеток металлов и керамических материалов.

### 3.14.5. Биоматериалы

Основным принципом разработки биомедицинских материалов является нахождение путей выращивания самой биологической ткани: выращивание новых органов в культуре из клеток предполагаемого реципиента. Это называют тканевой инженерией. Две американские компании разработали синтетическую кожу *Дермаграфт*, которая выращивается из тканеобразующих эпидермальных клеток на мелкой сетке из биоразлагаемого полимера.

Синтетическая кожа *Графтскин* использует коллагеновый матрикс. См. Рис. 3.44. Ключевым является полимерный каркас, который должен медленно разлагаться клетками на нетоксичные продукты. Наилучшим материалом является сополимер молочной и гликолевой кислот.

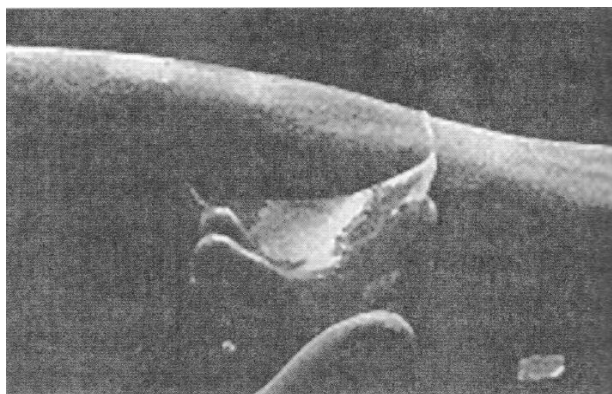


Рис. 3.44. Синтетическая кожа *Графтскин*, выращенная из культивируемых клеток на каркасе из биоразлагаемого полимера. [8]

Биомедицинские материалы развиваются в направлениях. 1) большей биологической целостности: синтетические материалы создаются с большой

способностью к благоприятному взаимодействию с окружающими клетками. 2) выращивание настоящих биоматериалов с помощью каркаса, который направляет и стимулирует рост сначала, а затем разлагается при образовании тех тканей, которых они стимулировали.

### 3.14.6. «Умные» материалы

*Актуаторами* – называют также материалы, которые сообщают механическую силу и совершают механическую работу в ответ на некоторые внешние стимулы.

*Сенсоры* – материалы, которые распознают и сигнализируют о некоторых важных изменениях в окружающей их среде.

Объединение сенсоров с актуаторами образуют технологическую основу робототехники. В элементе робототехники требуется сложное, обрабатывающее информацию и распознающее образы, программное обеспечение. Оно обрабатывает входные данные от сенсоров, и переводит их через актуаторы в определенные действия.

Большая часть *искусственных мышц* (т.е. материалов преобразующих электрический сигнал в механическое движение) являются твердыми материалами. Это пьезоэлектрическая керамика: ферроэлектрики, титанат бария и цирконат-титанат свинца.

Действуя в обратном направлении (когда механическое движение вызывает электрическое поле) эти материалы являются сенсорами вибрации, звука или гидроакустическими комплексами. См.рис. 3.45.

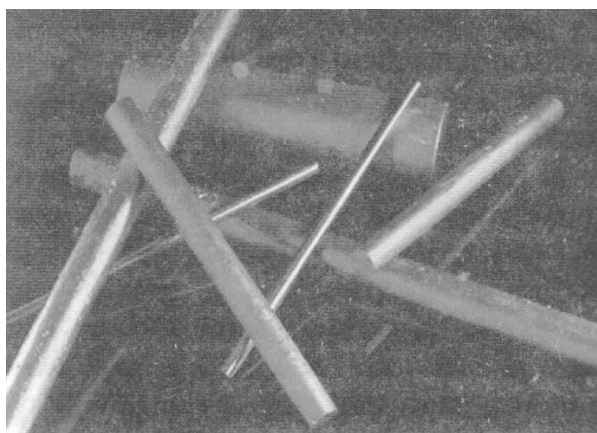


Рис. 3.45. Терфенол-D - магнитоэлектрический материал для изготовления искусственных мышц. Он сокращается в магнитном поле.[8]

### 3.14.7. Бионические и самособирающиеся материалы

Оптимизация отдельного параметра биоматериала обычно включает точную регулировку особого признака структуры. Комбинация нескольких желательных свойств является вопросом контроля структуры и организации в различных размерных масштабах. Природные материалы являются иерархическими структурами, особенно в древесине, сухожилиях, хряще и

шелке и кости. Прочность кости обусловлена соединением органических и неорганических материалов (молекулы белка коллагена и кристалла минерала гидроксиапатита). Существуют определенные типы организации в первичной структуре спиралей *коллагена*, в расположении кристаллов вдоль *фибрилл* в масштабе 100 нм и расположение пластинок *остеона* в субмиллиметровом масштабе и макропористости основного вещества. См.рис. 3.46.

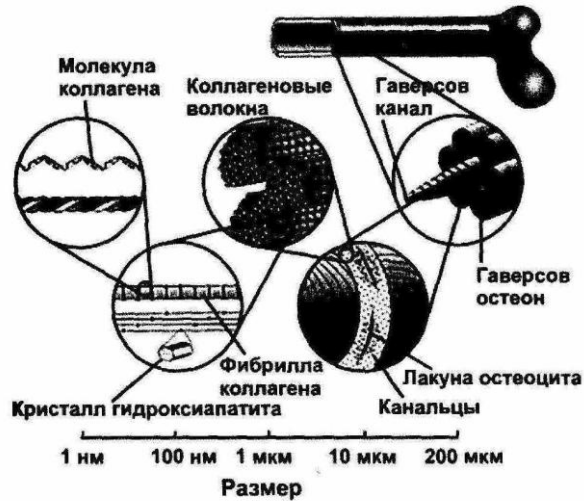


Рис. 3.46. Иерархическая структура кости включает не менее четырех порядков величины в размерном масштабе. [8]

Близким к идее иерархии является использование модульности структуры - создание материалов путем сборки одинаковых мелких единиц (древесина). Главный мотив природных конструкционных материалов – ориентационный контроль роста волокон. *Перламутр* - слоистая структура из минеральных и белковых пластинок. Основной механизм прочности связан с наличием прослоек между минеральными пластинками. См. рис. 3.47.

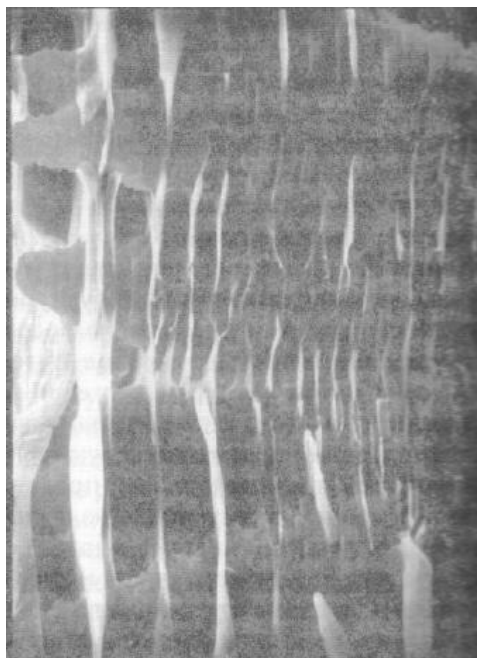


Рис. 3.47. Керамический композит, состоящий из слоев карбида кремния, покрытых графитом. Эта микроструктура подобна перламутру. [8]

Самосборка является гибким методом создания ультратонких органических пленок. Основным признаком самособирающихся химических систем является наличие информационной программы создания суперструктуры. Молекулы материала способны взаимодействовать с высокой направленностью в пространстве, что обеспечивает процесс самосборки в требуемую структуру.

В настоящее время «программная» молекула ДНК используется как конструкция для синтеза материалов. Важным моментом для химика – материаловеда является то, что информации по воспроизводству заключается в высокоспецифических внутримолекулярных взаимодействиях, что обеспечивает сборку комплементарной ДНК и матричной РНК часть за частью по одной нити ДНК. Используя этот молекулярный механизм, были созданы синтетические нити ДНК в виде топологически сложных структур как многогранники, а также в виде крупных упорядоченных плоских совокупностей петель ДНК, напоминающих молекулярную кольчугу. На рис. 3.48 показана молекула в форме усеченного двадцатигранника, полученная путем программирования самосборки нитей ДНК.

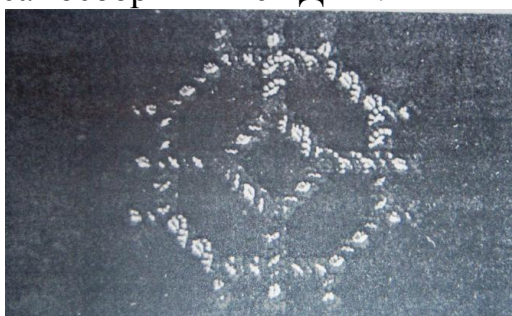


Рис. 3.48. Молекула в форме усеченного двадцатигранника, полученная программированием самосборки нитей ДНК. [8]

Полезным приемом самосборки также является использование матриц.

### 3.14.8. Наномасштабные материалы и сборка

Поликристаллические материалы становятся тверже при уменьшении размеров (мкм) отдельных кристаллических зерен (эффект Холла-Петча). Это связано с затруднением перемещения атомов в результате увеличения границ зерен, которое является основным механизмом деформации.

При достижении зернами размера 100 нм в диаметре действует новый механизм увеличения прочности: зерна слишком малы даже для возникновения перемещений. Наномасштабный размер зерен в керамике может вызвать увеличение пластичности, связанное со скольжением на границах зерен, между которыми образуется жидкость, служащая смазкой.

Длина волны, которую испускают полупроводники, может быть изменена путем изменения размера частиц. Созданы светодиоды с излучающим

элементом в виде тонной пленки частиц селенида кадмия толщиной несколько нанометров.

Конструирование материалов с заданным набором значений энергии и оптическим спектром является основным направлением развития для нанофотоники.

На рис. 3.49 показана самоорганизующиеся квантовые точки, которые образуются путем осаждения составляющих их элементов из паровой фазы на поверхность подложки.

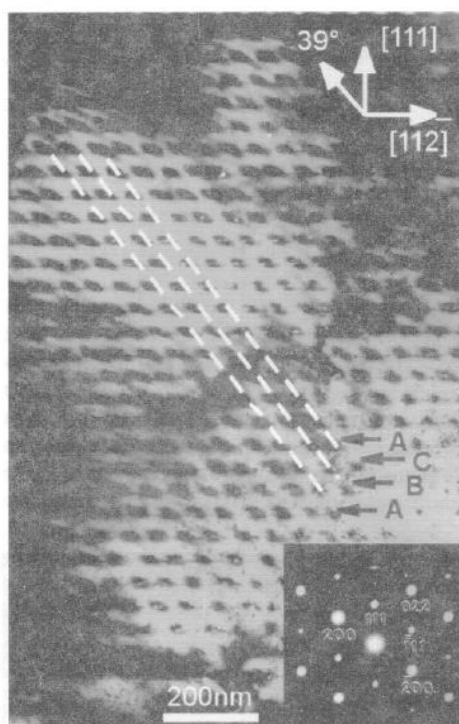


Рис. 3.49. Группа самоорганизованных квантовых точек, образованных путем химического осаждения в паровой фазе на поверхности. [8]

### 3.14.9. Наноматериалы для информационных технологий

Полностью оптический компьютер создан в единичных экземплярах в настоящее время. В 1990 г. Алан Хуан из Белл-лаборатории создал макет оптического компьютера (Digital Optical Compyte, DOC). Коммерческие оптические процессоры выпускала фирма EnLight 2.56-1. Ядро процессора работает на оптических технологиях, вход и выход на электронных технологиях. Быстродействие  $8 \cdot 10^{12}$  опер/сек, 15 видеоканалов, стандарта HDTV. Эти процессоры открывают новое направление в голографии 3D телевидения.

Основные элементы оптических процессоров с переносом изображения – линза, зеркало, оптический транспарант (транспарант – прозрачная пластина, на которой каким-либо способом нанесено изображение, представляющее собой пространственное распределение коэффициента поглощения, коэффициента



преломления (или толщины) или же того и другого одновременно) и слой пространства. В настоящее время к ним добавились волновые элементы, а также лазеры, полупроводниковые многоэлементные фотоприемники, нелинейные оптические среды, разного рода дефлекторы и светоклапанные устройства.

Основным «фотонным материалом» является арсенид галлия в отличие от кремния, который можно назвать «электронным материалом». Однако его период отличается от периода кристаллической решетки кремния. Созданы галлий-нитридные лазеры синего и фиолетового света, УФ - диапазона. Разрабатываются фотонные интегрированные схемы, в которых вся обработка проводится на основе световых сигналов. Такие сигналы могут переноситься световодами, впаянными в микросхему. Для коммутации световых сигналов можно использовать нелинейные оптические эффекты. Для передачи светового сигнала можно использовать трехмерные фотонные кристаллы. Структура фотонного кристалла не должна поглощать свет нужной длины волны. Полная фотонная энергетическая щель («совершенная оптическая изоляция») требует большого различия по показателю преломления между элементами структуры и окружающей средой. Примером является селеновое стекло, заключенное в коллоидный кристалл диоксида кремния, который затем вымывается. Образуется ближнее-инфракрасный фотонный кристалл.

Активно развивается гибрид электронных и фотонных технологий – оптоэлектроника.

### 3.14.10. Техника отображения

*Техника отображения* - перевод электронных и фотонных данных в визуальное окно в диапазоне шкалы электромагнитных волн, которые воспринимает человек. Это большая проблема промышленности и науки. Это приборы типа телевизионных экранов. Электронные средства информации вытесняют чернила и бумагу как средство для всех видов письменной информации. Разработаны «электронные чернила»: материалы, которые имеют форму тонкой пленки, которые подобны застывшей черно-белой картине чернил и бумаги и могут электронно перестраиваться в новые страницы. Этот микроструктурированный прибор можно рассматривать как разновидность «умного» композитного материала. См. рис. 3.50.

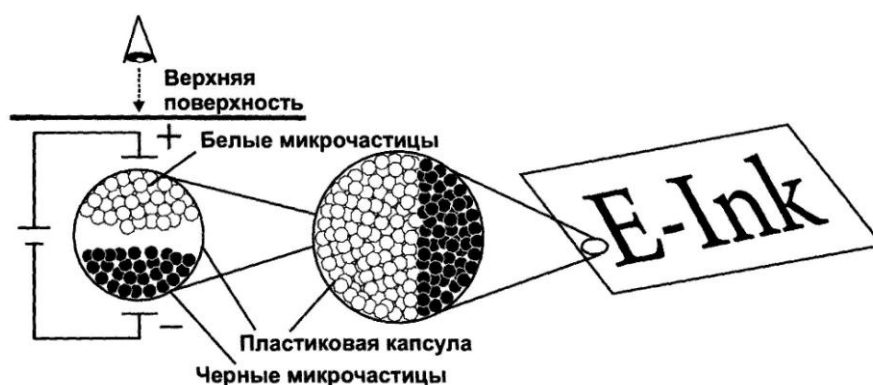


Рис. 3.50. Электронно управляемые чернила (E-Ink) состоят из прозрачных пластиковых микросфер, содержащих частицы черного и белого пигментов. Электрическое поле определяет, которые из них появятся на верхней поверхности капсулы. [8]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря своим феноменальным свойствам (рекордные механические характеристики, уникальной тепло - и электропроводностью, оптическим и магнитным свойствам, и металлической или полупроводниковой проводимости в зависимости от геометрических параметров) и их сочетаниям, углеродные нанотрубки обладают широчайшим потенциалом применений: сверхпрочные волокна, пряжа, ткань, композиционные материалы, чипы памяти, логические схемы, наносенсоры, полевые эмиттеры. НЭМС, искусственные мускулы, топливные элементы, хранилища для газов, солнечные батареи, ион-литиевые батареи, суперконденсаторы, адсорбенты, биодатчики, средства для внутриклеточной доставки лекарства, материалы для имплантатов и протезов, источники рентгеновского излучения, электромагнитные экраны, материалы для оптоэлектроники и волоконные сенсорные системы, нанокатализаторы, элементы будущих наномашин и т.д.

Не меньшие перспективы имеет графен и другие двумерные материалы в виде графеновых лент, которые являются полупроводниковыми наноструктурами, в отличие от листов графена, который полуметалл. На их основе построены электронные сверхрешетки и волноводы на графене.

Материаловедение в настоящее время благодаря наноматериалам и нанотехнологиям превратилось из инженерной дисциплины в основную часть фундаментальной и прикладной междисциплинарной науки, где сотрудничают ученые многих направлений.

Будущее информационных технологий, энергетики, транспорта, космических технологий медицины и химической технологии зависят от изобретения новых материалов.

**NBIC**-технологии: Нанотехнологии (**N**ano-), вместе с биотехнологиями (**B**io-) (клеточной и молекулярной), информационными (**I**nform-) технологиями и когнитивными (**C**ognitio- знание, познание) технологиями являются ключевыми технологиями в новой индустриальной революции первой четверти XXI-го века, и вносят решающий вклад в формирование шестого технологического уклада, идущего на смену пятому технологическому укладу (начало 1945 г) с его телекоммуникационными и робототехническими технологиями, который заканчивается примерно в 2018 году.

Это следует из теории «длинных волн экономической динамики» - больших циклов, открытых русским экономистом Кондратьевым Ник. Дм. (1898-1938). В последствии его теорию развил австрийский экономист И. Й. Шумпетер, введя понятия о «K-циклах», выдвинув гипотезу о существовании длительных макроэкономических и ценовых циклах продолжительностью 50-54 года. Каждый *K-цикл* состоит из подъема, развития, насыщения, стагнации, и связан с волной инноваций:

1 цикл - промышленная революция 1771г;

- 2 цикл- эра пара и железных дорог 1829г.;
- 3 цикл – эра стали, электричества, и тяжелого машиностроения 1875 г;
- 4 цикл-- эра нефти, автомобилей и массового производства 1908г;
- 5 цикл-эра информации и телекоммуникации1971.
- 6 цикл –эра nano- био- инфо- и когнито- технологии 2020г.

Поскольку в интервалах между концом одного и началом другого цикла накапливаются напряжения и обостряются противоречия в экономической и социальной сфере, «Нас ожидает яростно меняющийся мир в XXI-ом веке».

Отметим, что специалистов широкого профиля, владеющих всеми (**NBIC**-технологиями) готовит также Московский физико-технический университет совместно с научным центром «Курчатовский институт»[9].

На обложке книги изображена репродукция картины художника Рене Магритта *Heureux presage* (Хорошее предзнаменование). Будем надеяться, что эта летящая птица из будущего мира **NBIC**-технологий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### *Основная*

1. Пул-мл Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии изд. 5-е, М.: Техносфера, 2010.-336 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов Изд2-е –М.: «Либроком» 2009.-592 с.
3. Игнатов А.Н. Оптоэлектроника и нанофотоника. СПб.: Из-во «Лань», 2011.-544с.
4. Мартинес-Дуарт Дж. М. и др нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники М.: Техносфера, 2009.-368с.
5. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатор. знаний. 2010.-365 с.
6. Лозовский В.Н., Константинова Г.С., Лозовский С.В., Нанотехнология в электронике, 2-е изд.. СПб.: Лань, 2008.-336 с.
7. Нанотехнологии в электронике, под редакцией Ю.А. Чаплыгина .М.: Москва Техносфера. 2005.-448.с.; Гл. 8. Фотоника волноводных наноразмерных структур. Ю.Н. Кортишко, В.А. Федоров, С.М. Кострицкий.
8. Болл Ф. «Материалы будущего» в книге «Нанонаука и нанотехнологии» Энциклопедия систем и жизнеобеспечения, Сборник, М.: Техносфера. 2009-991 с.М. 2009-1000с.

### *Дополнительная*

9. Головин Ю.М. Основы нанотехнологий. М.: Машиностроение. 2012.-656с.
10. Мартин-Пальма Р, Лахтакия А. Нанотехнологии ударный вводный курс. Долгопрудный, Изд. Дом «Интеллект», 2014.-208 с.
10. «Нанонаука и нанотехнологии», Энциклопедия систем и жизнеобеспечения М. 2009-1000с.
11. Фэн Сонлинь «Микроэлектромеханические системы», в книге «Нанонаука и нанотехнологии», Энциклопедия систем и жизнеобеспечения, Сборник, М.: Техносфера. 2009-991с.
12. Косцов Э.Г. «Наноэлектромеханические системы» в книге «Нанонаука и нанотехнологии» в Серии Энциклопедия систем и жизнеобеспечения, Сборник М.: Техносфера. 2009-991 с.
13. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям/ [Евдокимов А.А. и др.] под ред. Сигова А.С.-М.: «Бином. Лаборатория знаний», 2010.-146 с.
14. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: Уч. пособие. –М. МГИУ, 2007. - 424 с.
15. Новоселов К.С. «Графен: материалы Флатландии» (Нобелевская лекция) УФН, т181, №12, с.1129-1311, 2011г.
16. Наноструктуры в электронике под ред. Ф. Рахмана, гл.13. Москва. Техносфера, 2010.-344 с.

*Издания в ПНИПУ*

17. Анциферова И. В. Наночастицы и наноматериалы с огромным потенциалом и возможными рисками: учеб. Пособие. Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012.-345 с.
18. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Получение наночастиц и наноматериалов: учеб. пособие, Пермь: Изд.-во ПНИПУ, 2010.-135 с.
19. Иванов А.С., Пахомов Г.И. Физические основы микро и нанотехнологий. учеб. пособие. Пермь: Изд.-во ПНИПУ, 2011.-311 с.

## **СПИСОК ВОПРОСОВ ДЛЯ ЗАЧЕТА ПО «НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ»**

### **1 .Основные классы наноматериалов и нанотехнологий.**

Основные классы наноматериалов и нанотехнологий.

Наноматериалы.

Классификация и методы получения нанокластеров (квантовые точки) и наноструктур (квантовые проволоки).

Физические химические и технологические особенности различных типов наноструктурированных материалов.

### **2 . Углеродные нанокластеры наноструктуры, и наноматериалы**

Углеродные нанокластеры, наноструктуры, и наноматериалы (нанотрубки, фуллерены, фуллериты, графен).

Форма и структура нанотрубок, методы получения. Свойства нанотрубок.

Применение нанотрубок.

Графен. Свойства. Применение.

### **3. Объёмные наноструктурированные материалы**

Твердотельные нанокластеры и наноструктуры, тонкие пленки, Тепловые и механические свойства.

Объёмные наноструктурированные материалы для фотоники. Оптические свойства.

### **4. Электрические и магнитные свойства наносистем и наноматериалов.**

Электропроводимость трехмерных, двумерных и одномерных наноструктур.

Намагниченность нанокластеров и наноструктур. Эффект гигантского магнетосопротивления.

### **5.Самосборка и катализ. Поверхностные эффекты.**

Процесс самосборки. Монослои. Площадь поверхности наночастиц. Поверхностные эффекты. Адсорбция.

### **6. Биологические наноструктуры.**

Макромолекулярные и супрамолекулярные наноструктуры.

Белки, Мицеллы и везикулы. Биополимеры. Нуклеиновые кислоты. ДНК как сдублированная нанопроволока. Эмульсии. Особенности строения и область применения наноматериалов в медицине

### **7. Нанотехнологии**

Определение технологии и нанотехнологии. Классификации нанотехнологий.

Основные представления о современных технологиях синтеза наноматериалов.

Основные методы диагностики наноматериалов.

### **8 .Методы измерения, исследования и формирования наноструктур.**

Два подхода к изготовлению структур в нанотехнологиях:

Молекулярно-лучевая эпитаксия - формировании квантовых точек посредством самоорганизации при эпитаксии.

Нанолитография, электронно лучевая литография. Рентгенолитография, ионолитография, импринт - литография.

### **9 .Зондовые технологии**

Зондовые технологии: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

### **10. Методы исследований и измерений наноструктур**

Рентгеноструктурный анализ

Масс-спектрометрия

Электронная спектроскопия

Оптическая спектроскопия

Инфракрасная и Рамановская спектроскопия поверхности

Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма резонанс)

Ядерный магнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс

### **11 .Применения наноматериалов и нанотехнологий**

Классификация низкоразмерных систем

квантовые ямы, проволоки и точки,

Оптические свойства квантовых точек (0D -системы)

Оптические свойства нанокластеров наносистем и наноматериалов.

Лазеры на квантовых точках.

### **12 . Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой.**

Фотонные кристаллы

Оптические волокна с фотонно-кристаллической структурой (ФКВ).

Технология изготовления оптических волокон с фотонно-кристаллической структурой.

Применение ФКВ.

Формирование фотонной запрещенной зоны субмикронными брэгговскими решетками.

Волоконные световоды с брэгговскими решетками.

Сенсоры на основе оптических волноводов с фотонно-кристаллической структурой.

### **13 .Периодические доменные структуры (ПДС) в сегнетоэлектрических кристаллах**

Периодические доменные структуры (ПДС) в сегнетоэлектрических кристаллах

Методы формирования индуцированных доменов и периодических доменных структур в сегнетоэлектриках

Распространение и генерация оптических волн в ПДС волн.

Нелинейные оптические эффекты в ПДС.

### **14 . Наномашины и наноприборы**

Микроэлектромеханические системы (МЭМС)

Нанозлектромеханические системы (НЭМС). Молекулярные и супрамолекулярные переключатели



Материалы и технологии будущего: «Умные» материалы, Бионические и самособирающиеся материалы, «Умные» материалы.

Нанотехнологии – ключевые технологии в технологической революции XXI-века и образование шестого технологического уклада.

Обложка  
**В.С. КИРЧАНОВ**

## **НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**



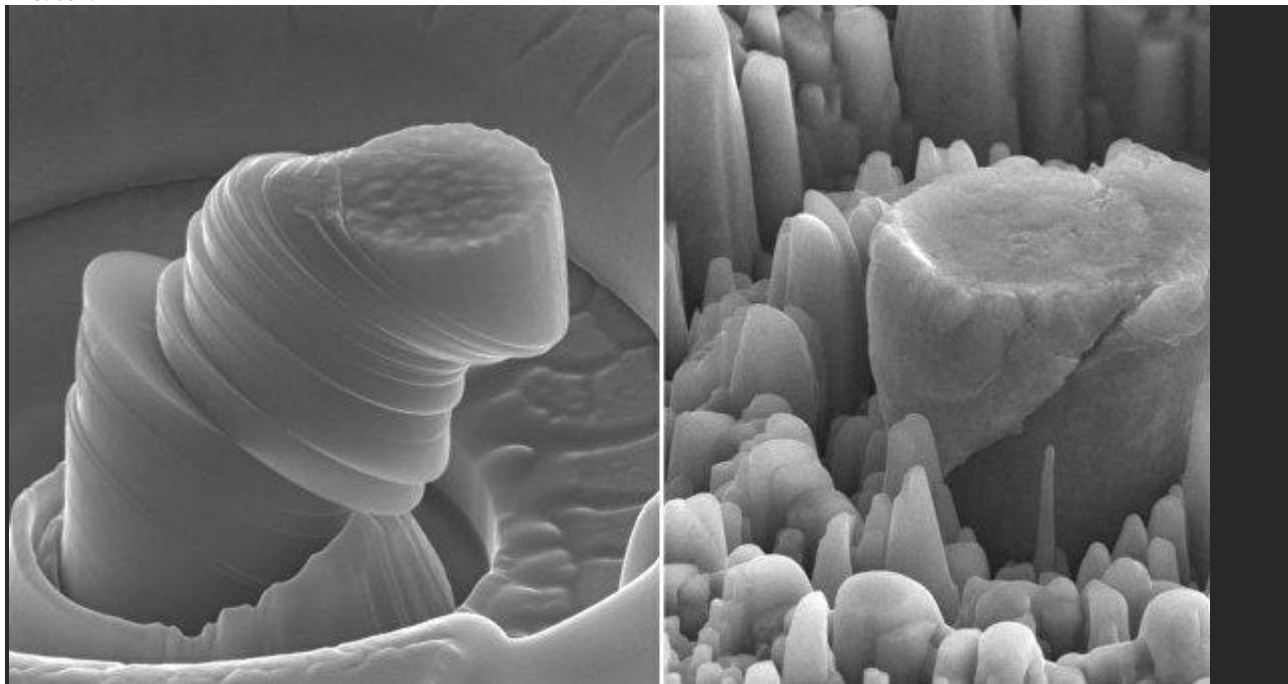
Художник Рене Магритт Heureux presage (Хорошее предзнаменование).

Дополнения сайт риа наука

## Ученые создали сверхпрочный и сверхлегкий "нанометалл" из магния

15:2824.12.2015

218508254



© Фото: UCLA Scifacturing Laboratory

МОСКВА, 24 дек – РИА Новости. Физики из Лос-Анджелеса создали уникальный материал на базе сплава магния и наночастиц карбида кремния, который обладает рекордно высокой прочностью и крайне низкой плотностью, превосходя по этим свойствам все "авиационные" сплавы, говорится в статье, опубликованной в журнале Nature.

"Мы давно подозревали, что наночастицы могут заметно усилить прочность металлов, при этом не снижая их пластичности, в особенности легких металлов, таких как магний, но никому до нас не удавалось равномерно распределить такие частицы по расплаву металла", — заявил Сяочунь Ли (Xiaochun Li) из университета Калифорнии в Лос-Анджелесе (США).

Ли и его коллеги смогли сделать магний в 4-5 раз прочнее, чем он является в чистом виде, научившись "засеивать" расплав из магния и цинка небольшими наночастицами из карбида кремния – крайне прочного материала, почти не уступающего по своей твердости алмазу.

Для этого ученые создали специальную плавильную и распылительную установку, которая насыщает расплав наночастицами и при этом защищает его от окисления и других химических процессов, заставляющих частицы карбида кремния скапливаться в одних регионах расплава и почти отсутствовать в других.

Эта установка работает довольно остроумным способом – она не наращивает концентрацию наночастиц в расплаве, а уменьшает концентрацию металла в нем, испаряя цинк и магний, имеющие гораздо меньшие температуры плавления, чем карбид кремния. Это позволило физикам добиться идеального распределения наночастиц по будущему слитку металла.

Эта технология позволила ученым создать "нанометалл", который примерно на седьмую часть (14%) состоит не из магния или цинка, а из карбидных наночастиц, равномерно распределенных по толще сплава. Слиток из такого "нано-магния" способен выдержать 715 мегапаскаль давления, что соответствует семи тысячам атмосфер, до того,

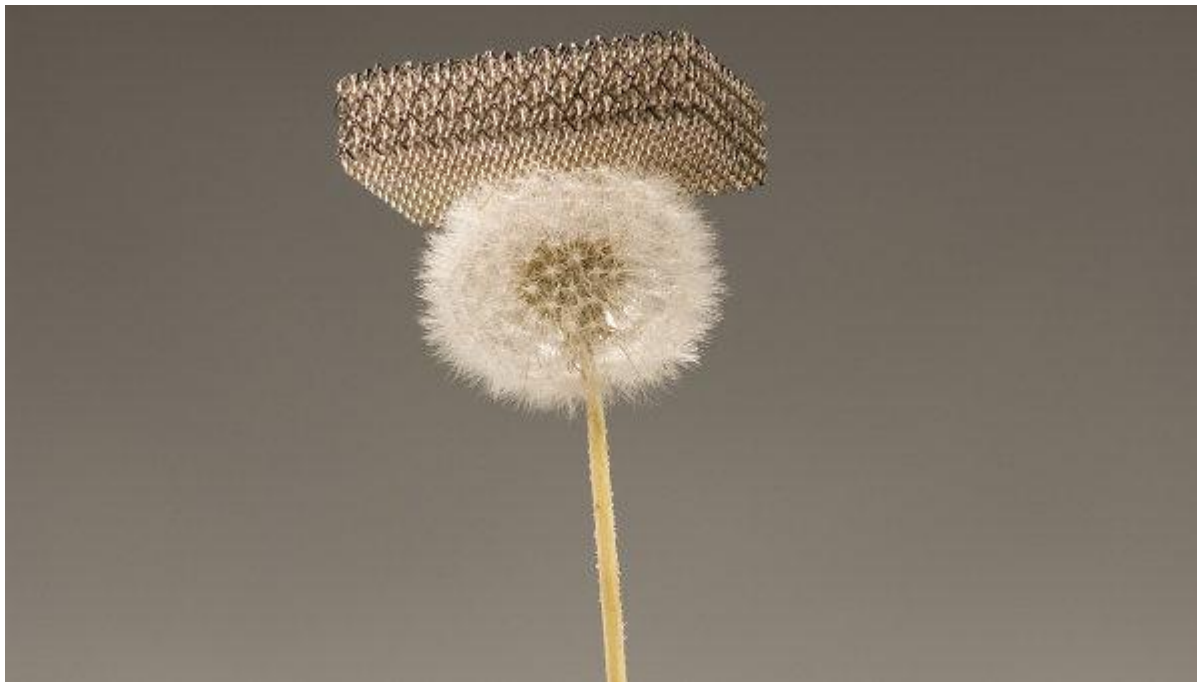
как он начнет деформироваться, что примерно равно аналогичному показателю (830 МПа) для титановых сплавов, используемых в авиации.

Как считают ученые, аналогичные "суперметаллы" можно изготавливать, используя те же наночастицы и другие виды металлических сплавов, хотя пока об этом сложно говорить наверняка, так как для этого требуются дополнительные эксперименты. С другой стороны, "наномагний" уже сейчас можно использовать для изготовления кузовов машин, промышленных и медицинских инструментов, а также целого ряда других металлических изделий.

### **Физики создали из металла сверхупругую "губку" легче воздуха**

23:0917.11.2011

0226083



© Фото: HRL Laboratories, LLC/Photo by Dan Little

МОСКВА, 17 ноя - РИА Новости. Американские физики создали сверхлегкий и сверхупругий материал из металлических волокон - эта "губка" примерно на 25% легче воздуха и восстанавливает свою форму после сильнейших сжатий, говорится в статье, опубликованной в журнале Science.

Сверхлегкие и пористые материалы из полимеров, кремния и некоторых металлов применяются для термической изоляции, защиты чувствительного оборудования от сильных ударов и тряски. Случайное расположение молекул и более крупных частиц в таких материалах является причиной их относительной непрочности и нестабильности других физических и механических свойств.

Группа ученых под руководством Тобиаса Шедлера (Tobias Schaedler) из Исследовательской лаборатории компании HRL в городе Малибу (США) создала сверхлегкий материал из металла, обладающий упорядоченной структурой.

"Воздушный" металл Шедлера и его коллег изготавливается в три этапа.

1. Сначала ученые подготовили брусок из фоточувствительного полимерного материала, который испаряется при облучении ультрафиолетовым светом, и наложили на каждую его сторону специальный трафарет, пропускающий свет только в определенных точках поверхности. При этом размер отверстий можно свободно менять, выпуская губки с диаметром волокна от нескольких нанометров до одного сантиметра.

2. После облучения брусок представлял собой набор из множества соединенных друг с другом правильных восьмигранников - октаэдров. На следующем шаге ученые покрыли эти выемки сплавом никеля и фосфора химическим способом. Такое покрытие превращает

отверстия в полимерной заготовке в частокол из полых металлических трубочек, толщину которых можно легко изменять, увеличивая или уменьшая продолжительность никелирования.

3. Затем исследователи покрыли брусок специальным растворителем, извлекли готовую "губку" и изучили ее механические и физические свойства. Единичный узел такого материала может выдержать давление в 2 миллиона атмосфер, не испытывая при этом сильной деформации, что всего в два раза меньше, чем у алмаза.

"Губка" Шедлера и его коллег способна полностью восстанавливать свою форму даже в случае, если сжать ее по одной из осей на 50%. После такой операции устойчивость к давлению падает примерно на 10%, но в последующие циклы сжатия-разжатия показатель уже практически не меняется.

Подобное поведение характерно для полимерных пен и материалов из углеродных нанотрубок, но не для металлических пористых материалов. Ученые объясняют необычное поведение металлических "губок" тем, что восьмиугольная трехмерная конструкция равномерно распределяет нагрузку по всей площади материала. Это позволяет обойти самый главный недостаток фосфор-никелевого сплава - его хрупкость.

Исследователи создали несколько других "моделей" губок и обнаружили, что устойчивость к давлению повышается вместе с ростом плотности материала. С другой стороны, увеличение толщины трубочек до очень больших значений привело к появлению другого типа "губки", чьи механические свойства больше напоминали металл, чем сверхлегкий материал. В частности, такая конструкция не восстанавливала свою форму после сжатия.

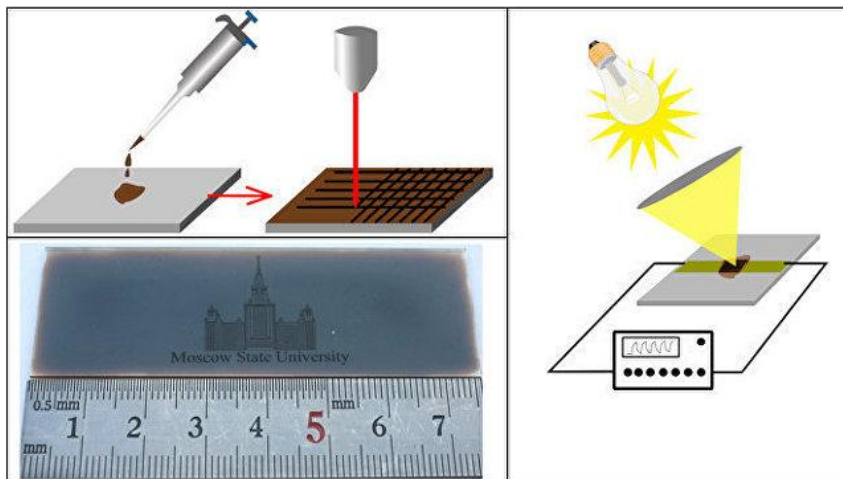
Авторы статьи полагают, что их изобретение можно будет использовать не только на практике, в качестве заменителя существующих сверхлегких материалов, но и для дальнейшего изучения поведения металлов в разных структурных конфигурациях.

РИА НАУКА

## Физики из МГУ превратили графен в сверхточные датчики света

14:0920.10.2016

0746110



© Пресс-служба МГУ

МОСКВА, 20 окт – РИА Новости. Ученые из Московского университета и других российских вузов создали сверхчувствительные и дешевые датчики электромагнитного излучения на базе необычной формы графена, говорится в статье, опубликованной в журнале ACS Applied Materials & Interfaces.

"Мы изучали оптические свойства углеродных структур, полученных из восстановленного оксида графена в широком диапазоне длин волн: от видимого света до инфракрасного излучения. На его основе мы создали прототип болометра, который

работает при комнатной температуре без дополнительного охлаждения", — заявил Станислав Евлашин из НИИ ядерной физики МГУ.

Болометр — это устройство для измерения потока энергии электромагнитного излучения, которое работает благодаря тому, что определенные материалы меняют свои свойства при поглощении энергии света и других форм электромагнитных волн, нагреваясь или начиная производить ток.

Создание высокочувствительных болометров, способных ощущать даже небольшие вспышки излучения — крайне сложная задача, так как их нагрев в работе ведет к изменению сопротивления материала, из которого они изготовлены, появлению паразитных токов и прочих помех, заметно снижающих точность их работы.



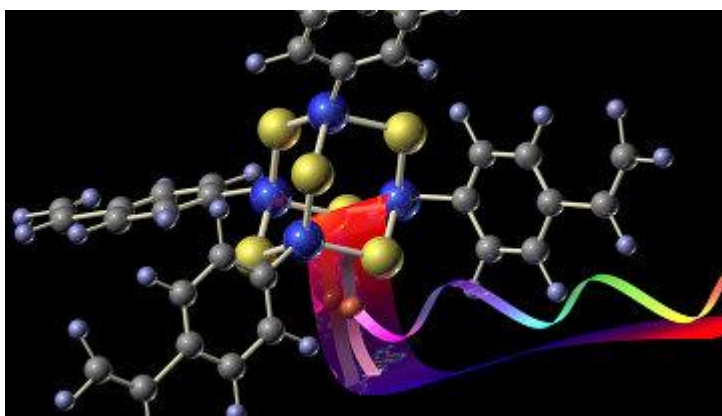
© Flickr/ Paulius Peciura

Графен поможет ученым создать "инфракрасные" контактные линзы

По этой причине болометры, которые используются для астрономических наблюдений и при поиске новых частиц в коллайдерах и прочих ускорителях, приходится охлаждать до очень низких температур, что заметно повышает их сложность и стоимость эксплуатации.

Евлашин, его коллеги по МГУ, а также ученые из Физического института РАН и Института проблем лазерных и информационных технологий РАН, нашли способ решить эту проблему, используя одну из самых дешевых форм графена, — так называемый "восстановленный оксид графена".

Оксид графена, как рассказывают ученые, получить достаточно просто — для этого нужно обработать кислородом поверхность пластины из графита, в результате чего возникнет порошок, состоящий из частиц графена, соединенных с кислородом.



© Nils W. Rosemann

Физики создали порошок, превращающий тепло в свет

Графен сам по себе плохо поглощает свет и другие формы излучения — он пропускает до 98% видимого света и 99% теплового излучения, однако порошок из оксида графена,

распыленный на подложке из кремния и обработанный лазером особым образом, оказался идеальным материалом для создания болометров.

Прототипы болометров, которые Евлашин и его единомышленники изготовили из подобного материала, показали себя с хорошей стороны – они обладают высокой чувствительностью и при этом почти не греются, и работают при комнатной температуре, что выгодно их отличает от других существующих версий этого прибора. По словам физиков, он поглощает около 98% энергии видимого излучения и 90% энергии теплового излучения, что является великолепным показателем для болометров.

Помимо научных целей, подобные устройства, как считают ученые, могут использоваться в качестве датчиков для детекторов движения, приборов ночного видения и прочих оптических устройств, где необходима высокая чувствительность.

Оригинал статьи:

### Controllable Laser Reduction of Graphene Oxide Films for Photoelectronic Applications

Stanislav Evlashin\*†||, Pavel Dyakonov†, Roman Khmel'nitskiy||, Sarkis Dagesyan‡, Andrey Klokov||, Andrey Sharkov||, Peter Timashev⊥, Svetlana Minaeva⊥, Konstantin Maslakov§, Sergey Svyakhovskiy‡, and Nikolay Suetin†#

†D. V. Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, ‡Department of Physics, §Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1(2) Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia

|| P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 53 Leninsky Prospekt, 119991 Moscow, Russia

⊥ Institute on Laser and Information Technologies RAS, 2 Pionerskaya, 142092 Troitsk, Russia

# Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel, 143025 Skolkovo, Russia

ACS Appl. Mater. Interfaces, Article ASAP

DOI: 10.1021/acsami.6b10145

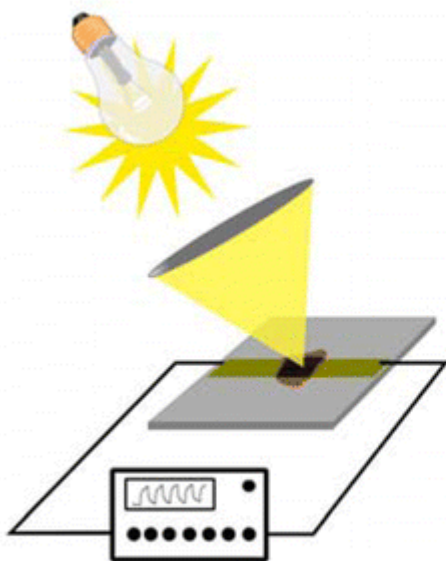
Publication Date (Web): October 5, 2016

Copyright © 2016 American Chemical Society

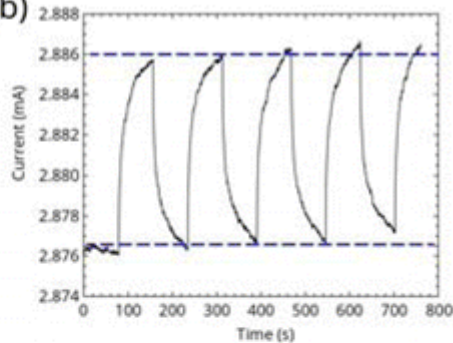
\*E-mail: stevlashin@gmail.com.

Abstract

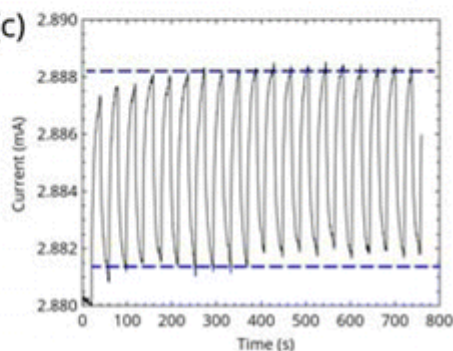
(a)



(b)



(c)



This article presents a new simple method of creating light-absorbing carbon material for optical devices such as bolometers. A simple method of laser microstructuring of graphene oxide is used in order to create such material. The absorption values of more than 98% in the visible and more than 90% in the infrared range are achieved. Moreover thermal properties of the films, such as temperature dependence and the thermal response of the samples, are studied. The change in resistance with temperature is  $13 \text{ Ohm K}^{-1}$ , temperature coefficient of resistance (TCR) is  $0.3\% \text{ K}^{-1}$ , and the sensitivity is  $0.17 \text{ V W}^{-1}$  at 300 K. Thermal conductivity is rather high at  $\sim 104 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  at 300 K. The designed bolometer operates at room temperature using incandescent lamp as a light source. This technique suggests a new inexpensive way to create a selective absorption coating and/or active layer for optical devices. Developed GO and rGO films have a large surface area and high conductivity. These properties make carbon coatings a perfect candidate for creating a new type of optoelectronic devices (gas sensors, detectors of biological objects, etc.).

Keywords:

bolometers; graphene oxide; laser microstructuring; optical properties; thermal properties

View: ACS ActiveView PDF | PDF |