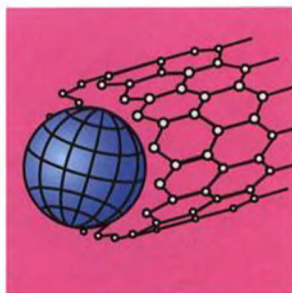


# материалов и технологий

Ч. ПУЛ – МЛ., Ф. ОУЭНС

Нанотехнологии



ТЕХНОСФЕРА



# МИР материалов и технологий

Ч. ПУЛ, Ф. ОУЭНС

## Нанотехнологии

Перевод с английского под  
редакцией Ю.И. Головина

*Рекомендован Институтом  
химической физики РАН в качестве  
учебного пособия для студентов,  
обучающихся по направлению  
подготовки "Нанотехнологии"*

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2004

**Страница отсутствует**

**Страница отсутствует**

# Содержание

<b>Предисловие автора</b> .....	12
<b>Предисловие редактора русского перевода</b> .....	14
<b>Глава 1.</b>	
<b>Введение</b> .....	17
<b>Глава 2.</b>	
<b>Введение в физику твердого тела</b> .....	23
2.1. Атомарная структура .....	23
2.1.1. Размерные эффекты .....	23
2.1.2. Кристаллические решетки .....	23
2.1.3. Наночастицы с гранецентрированной решеткой .....	26
2.1.4. Тетраэдрические полупроводниковые структуры .....	29
2.1.5. Колебания решетки .....	32
2.2. Структуры энергетических зон .....	34
2.2.1. Диэлектрики, полупроводники и проводники .....	34
2.2.2. Обратное пространство и решетка .....	36
2.2.3. Энергетические зоны и щели в полупроводниках .....	37
2.2.4. Эффективные массы .....	41
2.2.5. Поверхности Ферми .....	41
2.3. Локализованные частицы и квазичастицы .....	43
2.3.1. Доноры, акцепторы и глубоколежащие уровни .....	43
2.3.2. Подвижность .....	43
2.3.3. Экситоны .....	44
<b>Глава 3.</b>	
<b>Методы измерений</b> .....	47
3.1. Введение .....	47
3.2. Структура .....	47
3.2.1. Атомные структуры .....	47
3.2.2. Кристаллография .....	49
3.2.3. Определение размеров частиц .....	52
3.2.4. Структура поверхности .....	56
3.3. Микроскопия .....	57
3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия .....	57

3.3.2. Ионно-полевая микроскопия	.61
3.3.3. Сканирующая микроскопия	.61
3.4. Спектроскопия	.66
3.4.1. Инфракрасная и рамановская спектроскопия	.66
3.4.2. Фотоэмиссионная и рентгеновская спектроскопия	.70
3.4.3. Магнитный резонанс	.75
<b>Глава 4.</b>	
<b>Свойства индивидуальных наночастиц</b>	.79
4.1. Введение	.79
4.2. Металлические нанокластеры	.80
4.2.1. Магические числа	.80
4.2.2. Теоретическое моделирование наночастиц	.82
4.2.3. Геометрическая структура	.83
4.2.4. Электронная структура	.86
4.2.5. Реакционная способность	.88
4.2.6. Флуктуации	.90
4.2.7. Магнитные кластеры	.90
4.2.8. От макро- к нано-	.91
4.3. Полупроводниковые наночастицы	.93
4.3.1. Оптические свойства	.93
4.3.2. Фотофрагментация	.94
4.3.3. Кулоновский взрыв	.95
4.4. Кластеры атомов редких газов и молекулярные кластеры	.96
4.4.1. Кластеры атомов инертных газов	.96
4.4.2. Сверхтекучие кластеры	.97
4.4.3. Молекулярные кластеры	.98
4.5. Методы синтеза	.99
4.5.1. Высокочастотный индукционный нагрев	.99
4.5.2. Химические методы	.100
4.5.3. Термолиз	.100
4.5.4. Импульсные лазерные методы	.102
4.6. Заключение	.102
<b>Глава 5.</b>	
<b>Углеродные наноструктуры</b>	.103
5.1. Введение	.103
5.2. Углеродные молекулы	.103
5.2.1. Природа углеродной связи	.103

**Страница отсутствует**

5.2.2. Новые углеродные структуры	104
5.3. Углеродные кластеры	105
5.3.1. Малые углеродные кластеры	105
5.3.2. Открытие фуллерена $C_{60}$	106
5.3.3. Структура фуллерена $C_{60}$ и его кристаллов	108
5.3.4. $C_{60}$ , легированный щелочными металлами	109
5.3.5. Сверхпроводимость в $C_{60}$	110
5.3.6. Фуллерены с числом атомов, большим или меньшим 60	111
5.3.7. Неуглеродные шарообразные молекулы	111
5.4. Углеродные нанотрубки	112
5.4.1. Методы получения	112
5.4.2. Структура	114
5.4.3. Электрические свойства	115
5.4.4. Колебательные свойства	117
5.4.5. Механические свойства	118
5.5. Применение углеродных нанотрубок	120
5.5.1. Полевая эмиссия и экранирование	120
5.5.2. Компьютеры	121
5.5.3. Топливные элементы	122
5.5.4. Химические сенсоры	124
5.5.5. Катализаторы	124
5.5.6. Механическое упрочнение	125

## Глава 6.

<b>Объемные наноструктурированные материалы</b>	127
6.1. Разупорядоченные твердотельные структуры	127
6.1.1. Методы синтеза	127
6.1.2. Механизмы разрушения традиционных поликристаллических материалов	130
6.1.3. Механические свойства	131
6.1.4. Наноструктурированные многослойные материалы	133
6.1.5. Электрические свойства	134
6.1.6. Другие свойства	137
6.1.7. Металлические нанокластеры в оптических стеклах	138
6.1.8. Пористый кремний	140
6.2. Наноструктурированные кристаллы	142
6.2.1. Природные нанокристаллы	142
6.2.2. Теоретическое предсказание кристаллических решеток	



из нанокластеров . . . . .	143
6.2.3. Упорядоченные структуры наночастиц в цеолитах . . . . .	144
6.2.4. Кристаллы из металлических наночастиц . . . . .	145
6.2.5. Упорядоченные решетки наночастиц в коллоидных суспензиях . . . . .	146
6.2.6. Наноструктурированные кристаллы для фотоники . . . . .	147
<b>Глава 7.</b>	
<b>Ферромагнетизм в наноструктурах . . . . .</b>	<b>153</b>
7.1. Основы ферромагнетизма . . . . .	153
7.2. Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства . . . . .	157
7.3. Динамика наномгнитов . . . . .	159
7.4. Магнитные частицы в нанопорах . . . . .	161
7.5. Нанокуглеродные ферромагнетики . . . . .	163
7.6. Гигантское и колоссальное магнитосопротивление . . . . .	165
7.7. Ферромагнитные жидкости . . . . .	168
<b>Глава 8.</b>	
<b>Оптическая и колебательная спектроскопия . . . . .</b>	<b>175</b>
8.1. Введение . . . . .	175
8.2. Инфракрасный диапазон . . . . .	176
8.2.1. Спектроскопия полупроводников, экситоны . . . . .	176
8.2.2. Инфракрасная спектроскопия поверхности . . . . .	178
8.2.3. Рамановская спектроскопия . . . . .	181
8.2.4. Бриллюэновская спектроскопия . . . . .	187
8.3. Люминесценция . . . . .	189
8.3.1. Фотолюминесценция . . . . .	189
8.3.2. Поверхностные состояния . . . . .	192
8.3.3. Термолюминесценция . . . . .	195
8.4. Наноструктуры в цеолитовых ячейках . . . . .	196
<b>Глава 9.</b>	
<b>Квантовые ямы, проволоки и точки . . . . .</b>	<b>199</b>
9.1. Введение . . . . .	199
9.2. Приготовление квантовых наноструктур . . . . .	200
9.3. Эффекты, обусловленные размерами и размерностью нанобъектов . . . . .	203
9.3.1. Размерные эффекты . . . . .	203

9.3.2. Размерность объекта и электроны проводимости . . . . .	206
9.3.3. Ферми-газ и плотность состояний . . . . .	206
9.3.4. Потенциальные ямы . . . . .	209
9.3.5. Частичная локализация . . . . .	212
9.3.6. Свойства, зависящие от плотности состояний . . . . .	213
9.4. Экситоны . . . . .	214
9.5. Одноэлектронное туннелирование . . . . .	215
9.6. Приложения . . . . .	218
9.6.1. Инфракрасные детекторы . . . . .	218
9.6.2. Лазеры на квантовых точках . . . . .	220
9.7. Сверхпроводимость . . . . .	222
<b>Глава 10.</b>	
<b>Самосборка и катализ . . . . .</b>	<b>225</b>
10.1. Самосборка . . . . .	225
10.1.1. Процесс самосборки . . . . .	225
10.1.2. Полупроводниковые островковые структуры . . . . .	225
10.1.3. Монослой . . . . .	229
10.2. Катализ . . . . .	231
10.2.1. Природа катализа . . . . .	231
10.2.2. Площадь поверхности наночастиц . . . . .	232
10.2.3. Пористые материалы . . . . .	235
10.2.4. Столбчатые глины . . . . .	238
10.2.5. Коллоиды . . . . .	242
<b>Глава 11.</b>	
<b>Органические соединения и полимеры . . . . .</b>	<b>245</b>
11.1. Введение . . . . .	245
11.2. Образование и описание полимеров . . . . .	246
11.2.1. Полимеризация . . . . .	246
11.2.2. Размеры полимерных структур . . . . .	248
11.3. Нанокристаллы . . . . .	249
11.3.1. Ароматические соединения . . . . .	249
11.3.2. Полидиацетиленовые соединения . . . . .	252
11.4. Полимеры . . . . .	254
11.4.1. Проводящие полимеры . . . . .	254
11.4.2. Блок-сополимеры . . . . .	256
11.5. Супрамолекулярные структуры . . . . .	257
11.5.1. Структуры с переходными металлами . . . . .	257

11.5.2. Дендритоподобные молекулы . . . . .	261
11.5.3. Супрамолекулярные дендримеры . . . . .	264
11.5.4. Мицеллы . . . . .	266
<b>Глава 12.</b>	
<b>Биологические материалы . . . . .</b>	<b>271</b>
12.1. Введение . . . . .	271
12.2. Биологические строительные блоки . . . . .	272
12.2.1. Размеры строительных блоков и наноструктуры . . . . .	272
12.2.2. Полипептидные нанопроволоки и белковые наночастицы . . . . .	272
12.3. Нуклеиновые кислоты . . . . .	278
12.3.1. ДНК как сдублированная нанопроволока . . . . .	278
12.3.2. Генетический код и синтез белка . . . . .	282
12.4. Биологические наноструктуры . . . . .	284
12.4.1. Примеры белков . . . . .	284
12.4.2. Мицеллы и везикулы . . . . .	285
12.4.3. Многослойные пленки . . . . .	288
<b>Глава 13.</b>	
<b>Наномашины и наноприборы . . . . .</b>	<b>291</b>
13.1. Микроэлектромеханические системы . . . . .	291
13.2. Нанозлектромеханические системы . . . . .	294
13.2.1. Изготовление . . . . .	294
13.2.2. Наномашины и наноприборы . . . . .	297
13.3. Молекулярные и супрамолекулярные триггеры . . . . .	303
<b>Приложение А . . . . .</b>	<b>311</b>
Формулы для определения размерности объекта . . . . .	311
А.1. Введение . . . . .	311
А.2. Делокализация . . . . .	311
А.3. Частичная локализация . . . . .	311
<b>Приложение В . . . . .</b>	<b>313</b>
Таблицы свойств полупроводниковых материалов . . . . .	313
<b>Дополнение.</b>	
<b>Перспективные технологии практической микромодификации конструкционных и специальных полимерных и неорганических композитов фуллероидными наноматериалами . . . . .</b>	<b>319</b>

## Предисловие автора

Нанотехнология в последние годы стала одной из наиболее важных и захватывающих областей знаний на переднем крае физики, химии, биологии, технических наук. Она подает большие надежды на скорые прорывы и новые направления в технологическом развитии во многих сферах деятельности. Для облегчения и ускорения широкомасштабного использования этого нового подхода важно иметь общие представления и некоторые конкретные знания, которые с одной стороны были бы достаточно подробными и глубокими для обстоятельного охвата темы, и в то же время достаточно доступными и законченными, чтобы быть полезными широкому кругу читателей, желающих больше узнать о существовании вопроса и перспективах в этой области. Настоящая книга пытается решить обе эти задачи.

Текущий широкий интерес к нанотехнологии восходит к 1996 - 1998 годам, когда правительственная комиссия при содействии Центра Оценки Мировых Технологий (World Technology Evaluation Center) (WTEC), финансируемая Национальным Фондом Науки США и другими федеральными агентствами, предприняла изучение мирового опыта исследований и разработок в области нанотехнологии с целью оценки их технологического инновационного потенциала. Нанотехнология базируется на понимании того, что частицы размером менее 100 нанометров (нанометр это одна миллиардная доля метра) придают сделанным из них материалам новые свойства и поведение. Это происходит вследствие того, что объекты с размерами менее характерной длины (которая обусловлена природой конкретного явления) часто демонстрируют другую физику и химию, что приводит к так называемым размерным эффектам - новому поведению, зависящему от размера частиц. Так, например, наблюдались изменения электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических характеристик при размерах частиц менее критических. Зависимость поведения от размеров частиц позволяет конструировать материалы с новыми свойствами из тех же исходных атомов.

По заключению WTEC эта технология имеет громадный потенциал для использования в чрезвычайно большом и разнообразном множестве практических областей - от производства более прочных и легких конструкционных материалов до уменьшения времени доставки наноструктурированных лекарств в кровеносную систему, увеличения емкости магнитных носителей и создания триггеров для быстрых компьютеров. Рекомендации, данные этим и последующими комитетами, привели к ассигнованию очень больших средств на развитие нанонауки и нанотехнологии в последние годы. Междисциплинарные исследования охватили широкий круг тем - от химии катализа наночастицами до физики лазеров на квантовых точках. В результате для того, чтобы оценить наиболее общие перспективы и последствия развития нанотехнологии и сделать свой вклад на этом новом захватывающем поле деятельности было осознано, что исследователям необходи-

мо периодически выходить за пределы их узкопрофессиональной области знаний. Технические менеджеры, эксперты и те, кто принимают финансовые решения, должны разбираться в очень широком круге дисциплин. Хотя эта книга первоначально планировалась как введение в нанотехнологию, из-за самой природы этой науки она превратилась во введение в отдельные области нанотехнологии, которые, по-видимому, являются ее типичными представителями. Из-за высокой скорости развития и междисциплинарной природы невозможно дать действительно всеобъемлющее изложение предмета. Представленные темы отбирались исходя из достигнутой глубины понимания вопроса, объема их потенциальных или уже существующих применений в технике. Во многих главах обсуждаются нынешние и будущие возможности. Для тех, кто желает узнать больше о конкретных областях, в которых развивается эта технология, даны ссылки на литературу.

Мы попытались дать введение в предмет нанотехнологии, написанный на таком уровне, чтобы исследователи в разных областях смогли оценить развитие области вне пределов их профессиональных интересов, а технические руководители и менеджеры - получить обзор предмета. Возможно, эту книгу можно использовать как основу для университетского курса по нанотехнологии. Многие главы содержат введения в физические и химические принципы, лежащие в основе обсуждаемых областей. Таким образом, многие главы самодостаточны и могут изучаться независимо друг от друга. Так, глава 2 начинается с краткого обзора свойств объемных материалов, необходимого для понимания того, как и почему меняются свойства материалов при приближении размеров их структурных единиц к нанометру. Важным стимулом к столь быстрому развитию нанотехнологии явилось создание новых инструментов (таких как сканирующий туннельный микроскоп), которые позволили увидеть особенности нанометровых размеров на поверхности материалов. Поэтому в главе 3 описаны важнейшие инструментальные системы и даны иллюстрации измерений в наноматериалах. Остальные главы рассматривают другие аспекты проблемы.

Один из нас (Ч.П. Пул) выражает благодарность своему сыну Мишелю за несколько десятков рисунков, встречающихся в этой книге, и внуку Джуду Джексо-ну за помощь с несколькими рисунками. Мы признательны профессору Остин Хьюз за обсуждение главы о биологии. Нам оказалась очень полезной информация из пятитомного труда "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology" под редакцией Х.С. Налва (Nalwa) и книги "Advanced Catalysis and Nanostructured Materials" под редакцией В.Р. Мозера (Moser), обе выпущены издательством Academic Press.

## Предисловие редактора русского перевода

В последние несколько лет нанотехнология стала рассматриваться не только как одна из наиболее многообещающих ветвей высокой технологии, но и как системообразующий фактор экономики 21 века - экономики, основанной на знаниях, а не использовании природных ресурсов или их переработке. Помимо того, что нанотехнология стимулирует развитие новой парадигмы всей производственной деятельности («снизу-вверх» - от отдельных атомов — к изделию, а не «сверху-вниз», как традиционные технологии, в которых изделие получают путем отсечения излишнего материала от более массивной заготовки), она сама является источником новых подходов к повышению качества жизни и решению многих социальных проблем в постиндустриальном обществе. По мнению большинства экспертов в области научно-технической политики и инвестирования средств, начавшаяся нанотехнологическая революция охватит все жизненно важные сферы деятельности человека (от освоения космоса — до медицины, от национальной безопасности — до экологии и сельского хозяйства), а ее последствия будут обширнее и глубже, чем компьютерной революции последней трети 20 века. Все это ставит задачи и вопросы не только в научно-технической сфере, но и перед администраторами различного уровня, потенциальными инвесторами, сферой образования, органами государственного управления и т.д.

В этой связи возникла потребность в литературе, покрывающей широкий (и пока еще не устоявшийся) спектр тем и объектов на различных уровнях строгости и обстоятельности — от научно-популярного — до монографического. Необходимы также учебные пособия и аналитические обзоры последних достижений, нерешенных проблем и перспектив. Пока такой литературы в любом из перечисленных сегментов явно недостаточно. А на русском языке ее практически вовсе нет, хотя существует ряд обзоров по конкретным проблемам нанонауки и нанотехнологии. Предлагаемая российскому читателю книга Ч. П. Пула и Ф. Дж. Оуэнса будет отчасти способствовать уменьшению дефицита литературы по нанотехнологии. Сами авторы признают в предисловии, что затрудняются в точности обозначить жанр книги и назвать ее адрес. Это и не учебник в традиционном понимании, это и не систематизированный обзор периодики, это и не популярное пособие для менеджеров и органов управления. Но всех этих потенциальных читателей авторы явно имели в виду, работая над рукописью.

Книга снабжена двумя вводными главами, которые знакомят читателя с физическими основами поведения материалов на атомарно-электронном уровне. Читателям с университетским физическим или химическим образованием эти главы, возможно, не сообщат ничего нового по сравнению с традиционными учебниками, но они важны для понимания фундаментальной базиса нанотехнологии лицами, не имеющими специального базового образования. В книге охвачен весьма широкий круг тем и проблем: эффекты, связанные с размерами и размерностью объектов нанонауки и нанотехнологии, магнитные, электрические

и оптические свойства наноструктурированных материалов, методы их получения и исследования, самосборка и катализ в наноструктурах, нанобиотехнология, интегрированные наноэлектромеханические устройства, фуллериты, нанотрубки и многое другое. Описан ряд современных методов исследования и аттестации наноструктур и нанообъектов: электронная и ионно-полевая микроскопия, оптическая, рентгеновская и магнитная спектроскопия.

Вместе с тем очевидны и пробелы в структуре и содержании отдельных разделов. Так, почти полностью отсутствуют сведения о наноэлектронике, спинтронике, новых идеях в отношении квантовых вычислений и компьютеров. О большинстве из них нет даже упоминания. Совершенно недостаточно уделено внимание чрезвычайно мощным и распространенным зондовым сканирующим методам исследования, аттестации, литографии и атомно-молекулярного дизайна. Крошечный параграф, посвященный этим вопросам, совершенно не пропорционален роли и месту зондовой нанотехнологии. Весьма скромное место отведено слабой сверхпроводимости и очень перспективным устройствам на ее основе. Скупы представлены пленки и гетероструктуры, играющие важную роль в современной планарной электронике, сверхтвердые и износостойкие покрытия и др. Как следствие, отсутствуют материалы, освещающие способы аттестации этих структур, в частности, характеризацию механических свойств тонких слоев и нанообъемов методами локального силового нанотестинга (наноиндентирование, наноскрабирование и т.п.).

Отметим также, что нигде не приводится систематизация объектов и процессов нанотехнологии, вследствие чего неискушенному читателю остается неясным, с какой же частью предмета ему удастся познакомиться, прочитав эту книгу.

В целом, книгу можно признать полезной для широкого круга читателей, включая студентов физических, химических и материаловедческих специальностей. Последнее тем более актуально, что учебная литература по нанотехнологии на русском языке практически полностью отсутствует, а потребность в ней — велика в связи с начавшейся с 2003 года подготовкой специалистов по наноматериалам и наноэлектронике в 12 российских ВУЗах.

Не со всеми представлениями и интерпретациями авторов можно согласиться безоговорочно. Однако, чтобы не загромождать текст большим количеством комментариев, дополнений и критических замечаний, при переводе и редактировании устранены лишь очевидные ошибки, несоответствия и опечатки.

За время написания книги и ее переиздания на русском языке вышло много полезных книг, часть из которых перечислена ниже. По ним заинтересованный читатель может ознакомиться с отдельными разделами и панорамой нанотехнологии в целом более глубоко.

## Литература

1. *Springer Handbook of Nanotechnology* (ed. by B. Bushan). Springer. 2004. 1500 pp.
2. *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology* (ed. by Goddard et al.). CRC Press. 2002. 848 pp.

3. D. S. Goodsell. *Bionanotechnology. Lesson from Nature*. A John Wiley & Sons, Inc. Publication. 2004. 337 pp.
4. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz. *Scanning Probe Microscopy. The Lab on a Tip*. Springer. 2003. 210 pp.
5. *Micromachines as Tools for Nanotechnology* (ed. by H. Fujita). Springer. 2003. 211 pp.
6. *Chemistry of Nanomolecular Systems* (ed. by T. Nakamura et al.). Springer-Verlag. 2003. 191 pp.
7. *Nanostructured Materials and Technology* (ed. by H. S. Nalwa). Elsevier. 2001. 864 pp.
8. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA. 2003. 230 pp.
9. *Multilayer Thin Films. Sequential Assembly of Nanocomposite Materials* (ed. by G. Decher and J. Schlenoff). A. Wiley – VCH Publication. 2003. 554 pp.
10. *Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices* (ed. by R. Waser). Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. 2004. 1001 pp.
11. *Future Trends in Microelectronics. The Nano Millenium* (ed. by S. Luryi et al.). A John Wiley & Sons, Inc. Publication. 2002. 387 pp.
12. V. Bolzani, M. Venturi, A. Credi. *Molecular Devices and machines. A Journey into the Nanoworld*. Wiley VCH. 2003. 494 pp.
13. *Nano and Giga Challenges in Microelectronics* (ed. by J. Greer et al.). Elsevier. 2003. 256 pp.
14. T. Gupta. *Handbook of Thick- and Thin-Film Hybrid Microelectronics*. A Wiley – VCH Publication. 2003. 424 pp.
15. G. B. Rebeiz, *RF MEMS. Design & Technology*. A Wiley – VCH Publication. 2003. 512 pp.
16. V. Varadan, K. J. Vinoy, K. A. Jose. *RF MEMS and Their Applications*. A Wiley – VCH Publication. 2002. 406 pp.
17. *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* (ed. by D. Awschalom et al.). Springer. 2002. 311 pp.
18. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М. Техносфера. 2003. 336 с.
19. В.И. Трефилов и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев. Изд-во АДЕФ-Украина. 2001. 148 с.
20. А.И. Гусев, А.А. Ремполь. Нанокристаллические материалы. М. Физматлит. 2001. 224 с.
21. Н.И. Носкова, Р.Р. Мулюков. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург. Изд-во УрО РАН. 2003. 279 с.
22. Нанотехнология в ближайшем десятилетии (под ред. М. Роко, пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского). М. Мир. 2002. 295 с.

**Заслуженный деятель науки РФ**  
**Д.ф.-м.н., профессор Ю. И. Головин**



# ГЛАВА I.

## ВВЕДЕНИЕ

Приставка нано- вообще означает одну миллиардную ( $10^{-9}$ ) чего-либо. Нанотехнология имеет дело с разнообразными структурами вещества, характерный размер которых — порядка миллиардных долей метра. Хотя слово нанотехнология является относительно новым, устройства и структуры нанометровых размеров не новы. На самом деле они существуют на Земле столько же, сколько существует сама жизнь. Моллюск морское ушко выращивает очень прочную, переливающуюся изнутри раковину, склеивая прочные наночастички мела особой смесью белков с углеводами. Трещины, появляющиеся снаружи, не могут распространяться в раковине из-за наноструктурированных кирпичиков. Раковины являются природной демонстрацией того, что структуры, сформированные из наночастиц, могут быть намного прочнее материала, однородного в объеме. Как и почему наноструктурирование может дать более прочные материалы, будет обсуждаться в главе 6.

В точности неизвестно, когда человек впервые начал использовать преимущества наноразмерных материалов. Есть сведения, что в четвертом веке нашей эры римские стекловары делали стекло, содержащее наночастицы металлов. Изделие этой эпохи, называемое чашей Ликурга, находится в Британском Музее. Чаша, изображающая смерть короля Ликурга, сделана из стекла на основе натровой извести, содержащего наночастицы серебра и золота. Цвет чаши меняется с зеленого на темно-красный при помещении в нее источника света. Огромное разнообразие прекрасных цветов витражей в средневековых храмах объясняется присутствием металлических наночастиц в стекле.

Потенциальная важность маленьких частичек — кластеров была осознана ирландским (по рождению) химиком Робертом Бойлем и обсуждена в его труде «Химик-скептик» в 1661 году. В нем Бойль критикует воззрения Аристотеля на материю, состоящую из четырех первооснов: земли, огня, воды и воздуха. Вместо этого он предполагает, что крошечные частички вещества соединяются разными способами и образуют таким образом то, что он называл корпускулами. Он описывает их как «крошечные массы, или кластеры, которым тяжело быстро разложиться на составляющие их частицы».

Фотография, зрелая и продвинутая технология, развитая в XVIII—XIX вв., основывается на образовании наночастиц серебра под действием света. Фотопленка — это эмульсия галогенида серебра, например, бромида серебра в желатине, нанесенная на основу из прозрачного ацетата целлюлозы. Свет разлагает галогенид серебра с образованием наночастиц чистого серебра, которые и являются пикселями изображения. В конце восемнадцатого века английские ученые Томас Уэджвуд и сэр Хэмпфри Дэви смогли получить изображение, используя нитрат и хлорид серебра, но эти изображения не были долговременными. Множество французских и английских ученых работало над этой проблемой в девятнадцатом веке, в том числе Дагер, Ньепс, Толбот, Арчер, Кеннет. Интересно, что Джеймс Клерк Максвелл, создавший теорию электромагнитного поля, получил в 1861 году первую цветную фотографию. Около 1883 года американский изобретатель Джордж

Истмэн, основавший впоследствии корпорацию «Кодак», сделал пленку из длинной бумажной полоски, покрытой галогенидом серебра. Потом он усовершенствовал пленку, сделал ее гибкой. Возможность скручивать пленку в рулон сделала фотографию широкодоступной. Таким образом, технология, основанная на использовании наноразмерных материалов, на самом деле не так уж нова.

В 1857 году Майкл Фарадей опубликовал статью в «Философских Трудах Королевского Общества», в которой он предпринял попытку объяснить, как металлические включения в витражном стекле влияют на его цвет, но первым объяснение зависимости цвета стекла от вещества металлических включений и их размера смог дать Густав Ми в работе, опубликованной в 1908 году в «Анналах Физики» в Лейпциге.

Ричард Фейнман был награжден Нобелевской премией в 1965 году за создание теории квантовой электродинамики, предмета весьма далекого от нанотехнологии. Фейнман был также чрезвычайно одаренным и ярким учителем и лектором. Он считается одним из величайших физиков-теоретиков своего времени. Его интересы простирались очень широко, от игры на барабанах бонго до попыток расшифровки письменности майя. Можно составить свое представление о широте его интересов и остроумии, прочитав его замечательную автобиографическую книгу «Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман». В 1960 году на собрании Американского Физического Общества он прочитал провидческую и пророческую лекцию под названием «Там внизу еще очень много места», где фантазировал на тему вероятности создания и потенциальных возможностей наноразмерных материалов. Он представлял себе гравирование линий шириной в несколько атомов посредством электронного пучка, предсказав таким образом осуществление электроннолучевой литографии, используемой сегодня для изготовления кремниевых чипов. Он предлагал манипулирование отдельными атомами для создания новых малых структур с очень разными свойствами. И это в самом деле было реализовано посредством сканирующего туннельного микроскопа, что будет обсуждаться в главе 3. Он мысленно видел создание электрических цепей нанометровых масштабов для использования их в более мощных компьютерах. Как и многие современные исследователи в этой области, он осознавал существование наноструктур в биологических системах. Множество фейнмановских измышлений стало реальностью, однако его идеи не нашли отклика у ученых того времени. Возможно из-за его репутации любителя пошутить, реакцию многих слушателей на услышанное лучше всего можно описать словами заглавия той самой книги, «Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман». Сейчас среди исследователей в области нанотехнологии эта лекция, разумеется, является легендарной, но, как сказал один ученый, «она была столь провидческой, что не доходила до людей, пока до нее не дошла технология».

Были и другие провидцы. У Ральфа Ландоера, работавшего в 1957 году на ИВМ, были идеи о наномасштабной электронике. Он понимал важную роль, которую могут играть квантово-механические эффекты в таких устройствах.

Хотя Фейнман представил свою лекцию-предвидение в 1960 году, и в 50-х, и в 60-х годах проводились эксперименты на мелких металлических частицах. Тогда это не называлось нанотехнологией, да и не являлось ею по большому счету. Ухлир сообщил о первом наблюдении пористого кремния в 1956 году, но интерес к нему появился только после того, как в 1990 году в этом материале обнаружили флюоресценцию при комнатной температуре. Свойства пористого кремния

обсуждаются в главе 6. Другая работа того времени была связана с созданием наночастиц щелочных металлов посредством испарения натрия или калия с последующим осаждением на более холодной подложке. В 60-х годах были получены ферромагнитные жидкости, состоящие из наночастиц ферромагнетика, диспергированных в жидкости. Частицы создавались помолотом в шаровой мельнице с жидкостью в присутствии поверхностно активного вещества. Множество интересных свойств и применений таких жидкостей будет обсуждаться в главе 7. Другим активно развивавшимся в 60-е годы направлением был электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) электронов проводимости в металлических частицах наноразмеров, называемых в то время коллоидами. Частицы создавались посредством теплового разложения и облучения твердых тел с положительными ионами металлов и отрицательными молекулярными ионами, такими как азиды натрия и калия. В самом деле, тепловое разложение таких веществ является одним из методов получения наночастиц, что будет обсуждаться в главе 4. Особенности структуры металлических наночастиц, такие как существование магических чисел, были обнаружены в 70-х годах при масс-спектропии в натриевых пучках. Херман с соавторами измерили ионизационный потенциал кластеров натрия в 1978 году и наблюдали его зависимость от размера кластера, что привело к созданию модели желе для кластеров, обсуждаемую в главе 4.

Группы в Bell Laboratories и IBM в начале 70-х годов создали первые двумерные квантовые ямы посредством выращивания тонких (эпитаксиальных) пленок, что позволяет формировать одноатомные слои полупроводника. Эта работа положила начало развитию промышленных методов получения нуль-мерных квантовых точек, которые в настоящее время развились в коммерческую технологию. Квантовые точки и их приложения обсуждаются в главе 9.

Однако только с появлением соответствующих методов формирования наноструктур в 80-х годах активность на этом поприще существенно возросла, что и привело к получению множества важных результатов. В 1981 году был реализован способ получения малых металлических кластеров, использующий высокоэнергетичный сфокусированный лазерный луч для создания горячей плазмы при испарении металла. Он обсуждается в главе 4. Поток гелия охлаждает пар, конденсируя атомы металла в кластеры разных размеров. В 1985 году этот метод был использован для получения фуллерена  $C_{60}$ . В 1982 году двое российских ученых, Екимов и Омущенко, сообщили о первом наблюдении квантовой локализации, что обсуждается в главе 9. В этом же десятилетии Г.К. Биннигом и Х.Роером был создан сканирующий туннельный микроскоп, за что в 1986 году им была вручена Нобелевская премия. Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ), описанных в главе 3, дало новые важные средства наблюдения, изучения и атомного манипулирования в нанобъектах. В 1987 году Б.Дж. ван Вис и Н. ван Хутен из Нидерландов наблюдали ступени на вольтамперных характеристиках точечных контактов. Подобные ступени наблюдали и Д. Варам и М. Пеппер в Кембридже. Это были первые наблюдения квантования проводимости. В это же время Т.А. Фултон и Г.Дж. Долан из Bell Laboratories создали первый одноэлектронный транзистор и наблюдали кулоновскую блокаду, что обсуждается в главе 9. Этот период отмечен развитием методов создания малых структур, таких как электронно-лучевая литография, дающая возможность делать

10-нанометровые структуры. Также в этом десятилетии были получены многослойные материалы с чередующимися магнитными и немагнитными слоями, демонстрирующие удивительные свойства гигантского магнетосопротивления. Эти материалы со слоями нанометровой толщины имеют важное применение для создания новых запоминающих устройств на магнитной основе. Этот вопрос обсуждается в главе 7.

Хотя концепция фотонных кристаллов возникла у теоретиков в конце 80-х годов, первый трехмерно периодический фотонный кристалл с совершенной щелью был изготовлен Яблоновичем в 1991 году. Фотонные кристаллы обсуждаются в главе 6. В 90-х годах Ижима получил углеродные нанотрубки, в фуллеренах  $C_{60}$  были открыты сверхпроводимость и ферромагнетизм, начаты попытки создания молекулярных переключателей и измерения электропроводности отдельных молекул, продемонстрирован полевой транзистор на углеродной нанотрубке. Все вышеперечисленные открытия обсуждаются в этой книге. Интенсифицировалось изучение процессов самосборки молекул на металлической поверхности. Самосборкой называется самопроизвольное образование связей между молекулами и металлической подложкой с образованием упорядоченных структур молекул на ее поверхности. Наиболее широко исследовалась самосборка тиоловых и дисульфидных соединений на золоте, эти результаты представлены в главе 10.

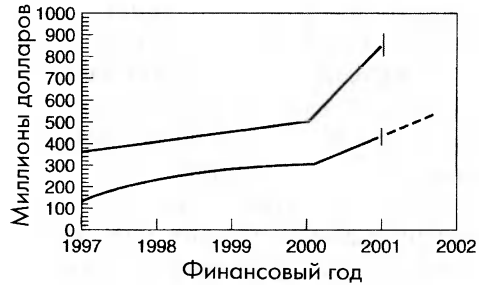
В 1996 году группа правительственных учреждений под началом Национального Фонда Науки организовала изучение текущего мирового состояния наноауки и нанотехнологии, направлений и перспектив ее развития. Результатом деятельности группы явились детально разработанные рекомендации по развитию этой области знаний. Принимая во внимание эти рекомендации, правительство США начало щедро финансировать такие работы и сформировало долговременную государственную программу под названием «Национальная нанотехнологическая инициатива». Рис. 1.1 показывает увеличение финансирования нанотехнологий правительством США и планируемый рост согласно плану Национальной Нанотехнологической Инициативы. Это исследование позволило сделать два обобщения.

Первым является то, что при наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычные характеристики. В основе такого поведения лежит тот факт, что с каждым свойством вещества связана характеристическая, или критическая длина. Например, электросопротивление вещества возникает в результате рассеяния электронов проводимости на колеблющихся атомах или примесях. Оно характеризуется длиной свободного пробега, то есть средним расстоянием, пролетаемым электроном между двумя отклонениями от прямолинейной траектории. Основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне. Один из наиболее важных примеров такого поведения демонстрируют частицы полупроводника с размерами порядка квантовой длины волны электрона или дырки в зоне проводимости. Это основа квантовых точек, одной из весьма развитых нанотехнологий, лежащей в основе лазеров на квантовых точках, использующихся сейчас для чтения компакт-дисков (CD). Как будет показано в главе 9, электронная структура сильно зависит от числа измерений, по которым образец имеет нанометровые размеры.

Если размеры трехмерной наноструктуры имеют порядок нанометра только в одном измерении, такая структура называется квантовым колодецом. Его элек-

тронная структура сильно отличается от таковой у образцов, имеющих нанометровые размеры по двум измерениям и называющихся нанопроволоками. Квантовые точки имеют нанометровые размеры по всем трем измерениям. В главе 9 в деталях обсуждается влияние количества измерений у наноструктуры на ее электронные свойства. Зависимость электронных свойств от размера приводит к существенным изменениям оптических характеристик нанобразцов, что обсуждается в главе 8 наряду с влиянием уменьшения размера на колебательные свойства материалов.

Второе наблюдение правительственной комиссии касается того факта, что этим полем деятельности занимается множество разных отраслей знаний. Работы по нанотехнологии можно найти как на университетских отделениях физики, химии, экологии, так и на отделениях инженерных дисциплин, таких как электротехника, механика, химическая технология. Междисциплинарная природа этой области исследований несколько осложняет понимание и использование исследователями в одном из разделов нанонауки результатов, полученных в другом разделе. Как верно заметил Фейнман, биологические системы производят функционирующие наноустройства начиная с самого возникновения жизни, и мы можем почерпнуть из биологии много новых идей об их создании. Но как может физик-твердотельщик, занимающийся созданием наноустройств, но не видящий разницы между белком и аминокислотой, искать идеи в биологических системах? Такие проблемы и побудили нас к написанию этой книги. Книга представляет отдельные важные темы в нанотехнологии, касающиеся различных дисциплин, таким образом, чтобы работающие над одним из разделов могли понять развитие других разделов. Для этого каждая глава предварена вводной информацией. Так, глава 7 о влиянии наноструктурирования на ферромагнетики начинается с краткого введения в теорию и свойства ферромагнетиков. Как уже упоминалось выше, движущей силой нанотехнологии является понимание того, что наноструктурированные материалы могут иметь физику и химию, отличающуюся от объемных материалов. Главная цель этой книги состоит в объяснении этих отличий и их причин. Для этих целей надо знать основы физики и химии объемных материалов. Глава 2 дает введение в физику твердого тела. Глава 3 описывает разнообразные экспериментальные методики исследования наноструктур. Многие описываемые методы, например, сканирующая туннельная микроскопия, как ранее упоминалось, были разработаны совсем недавно, и без этих методов нанотехнология не смогла бы добиться таких результатов. Остальные главы имеют дело с отдельными направлениями нанотехнологии. Область нанотехнологии слишком велика, касается слишком многих дисциплин и слишком быстро меняется для того, чтобы можно было



**Рис. 1.1.** Финансирование исследований по нанотехнологии по годам. Верхняя линия отражает затраты правительств других стран, нижняя — правительства США. Пунктирная линия показывает предполагаемые затраты в 2002 году (на основе брифинга сената США по нанотехнологии от 24 мая 2001 года и Национального Фонда Науки).

написать исчерпывающую книгу. Таким образом, мы выбрали для обсуждения некоторое количество отдельных тем. Критериями выбора темы являлись ее развитость, степень понимания явления, а также существующие и потенциальные приложения. А потому большинство глав описывает существующие и потенциально новые применения нанотехнологии. Потенциал практического использования наноструктурированных материалов безусловно является главной причиной повышенного интереса к предмету. Уже существует множество коммерческих применений разработок в этой области. Начато коммерческое использование гигантского магнетосопротивления наноструктурированных материалов. Некоторые примеры этого даны в главе 7. Наноструктурирование носителя для увеличения плотности записи на магнитную ленту в настоящее время активно изучается, что отражено в главе 7. Еще одна область повышенной активности — это приложение нанотехнологии к уменьшению размеров триггеров, являющихся базовыми элементами компьютера. Потенциальное использование углеродных нанотрубок как основного элемента компьютерного триггера описывается в главе 5. В главе 13 приводятся данные исследований, направленных на получение молекулярных триггеров наноразмеров. Другая потенциальная область применения открывается при использовании наноструктурирования для изменения механических свойств материалов. В главе 6 обсуждаются материалы, полученные компактированием наноразмерных зерен. Их механические свойства существенно отличаются от однородного образца, например, повышается предел текучести. В большинстве глав также описываются методы получения обсуждаемых наноструктурированных материалов. Создание широкомасштабных недорогих методов получения наноструктурированных материалов — это одна из наиболее сложных ключевых задач, стоящих перед нанонаукой, так как ее решение необходимо для технологического использования полученных результатов. Как будет обсуждаться в главе 5, однослойные углеродные нанотрубки имеют огромное количество потенциальных применений, простирающихся от датчиков концентрации газов до триггеров в быстрых компьютерах. Однако для технологического воплощения этих идей еще необходимо придумать метод производства нанотрубок в больших количествах. Михаэль Рукс, работающий в области наноэлектромеханических устройств, сформулировал еще несколько проблем в сентябрьском выпуске *Scientific American*. Одна большая проблема относится к взаимодействию макро- и наноустройств. Например, собственная частота колебаний жесткого стержня увеличивается при уменьшении размеров стержня. Для наноразмеров частоты могут достигать 10 ПГц, а амплитуда колебаний лежать в диапазоне пикометров ( $10^{-12}$ ) или фемтометров ( $10^{-15}$ ). Сенсор должен быть способным обнаруживать такие малые смещения и работать на таких высоких частотах. Оптические отклоняющие системы, подобные используемым в сканирующем туннельном микроскопе, обсуждаемом в главе 3, не будут работать из-за дифракционного предела, становящегося проблемой при приближении размера отражателя к длине волны отражаемого света. Другое существенное препятствие, которое необходимо будет преодолеть, состоит во влиянии поверхности на наноструктуры. У кремниевого стержня длиной 100 нм и толщиной 10 нм почти 10% атомов находятся в приповерхностном слое. Такое количество приповерхностных атомов существенно повлияет на механические свойства стержня (прочность, гибкость и т.д.), хотя и не вполне понятным ныне образом.

## ГЛАВА 2.

# ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В этой книге будут обсуждаться различные типы наноструктур. Объемные свойства материалов, используемых для создания таких структур, обычно изменяются при уменьшении их размеров до нанометровых масштабов. Данная глава дает представление об этих объемных свойствах. Большинство того, что здесь обсуждается, можно найти в стандартных книгах по физике твердого тела (например, Дж. Бернс (1986), Ч. Киттель (1996), см. также П. Ю и М. Кардона (2001)).

### 2.1. Атомарная структура

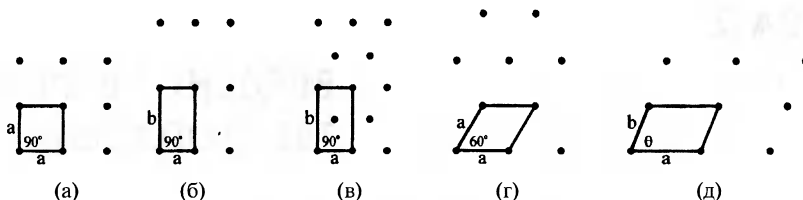
#### 2.1.1. Размерные эффекты

Многие свойства твердых тел зависят от их характерных размеров. При изучении объемных материалов микроскопические детали усредняются. В традиционных областях физики — механике, электромагнетизме, оптике, имеющих дело с макромасштабами, изучаются образцы с размерами от миллиметров до километров. Свойства таких материалов — это усредненные характеристики — плотность и модуль Юнга в механике, электрическое сопротивление и намагниченность в электромагнетизме, диэлектрическая проницаемость в оптике. Когда измерения проводятся в микронном или нанометровом диапазоне, многие свойства материала, например, механические, сегнетоэлектрические и ферромагнитные, изменяются. Целью данной книги является описание характеристик твердых тел в следующем, более низком, диапазоне размеров — от 1 до 100 нанометров. Ниже него лежит атомный масштаб порядка 0.1 нм, еще ниже — ядерный, порядка фемтометра ( $10^{-15}$  м). Для понимания свойств на наномасштабном уровне необходимо иметь представление о соответствующих свойствах на макроскопическом и мезоскопическом уровне. Цель данной главы — дать такое представление.

Многие важные наноструктуры изготавливаются из элементов IV группы — Si и Ge, полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$ , например, GaAs, или  $A^{II}B^{VI}$  (CdS). Так что изменение объемных свойств полупроводников при их включении в наноструктуры будет демонстрироваться на этих материалах. Римские цифры III, IV, V относятся к столбцам периодической системы, называемым группами. Таблицы различных свойств этих полупроводников можно найти в Приложении В.

#### 2.1.2. Кристаллические решетки

Большинство твердых тел имеют кристаллическую структуру с атомами, расположенными упорядоченным образом. У них присутствует так называемый дальний



**Рис. 2.1.** Пять решеток Бравэ для двумерного случая с выделенной элементарной ячейкой: квадратная (а), простая прямоугольная (б), центрированная прямоугольная (в), гексагональная (г) и косоугольная (д).

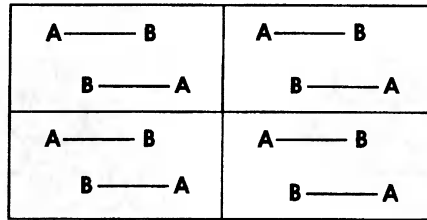
порядок, так как упорядоченность распространяется на весь кристалл. В противоположность этому, аморфные материалы, такие как стекло или воск, не имеют дальнего порядка, зато имеют ближний порядок, так как локальное окружение каждого атома подобно окружению других таких же атомов, но этот порядок не сохраняется на сколько-нибудь значительных расстояниях. В жидкостях также наблюдается ближний порядок при отсутствии дальнего. У газов нет ни дальнего, ни ближнего порядка.

Рис. 2.1 показывает пять возможных способов упорядочения в двумерном случае: квадратный (а), простой прямоугольный (б), центрированный прямоугольный (в), гексагональный (г) и косоугольный (д). Эти компоновки называют решетками Бравэ. Для общей, или косоугольной решетки Бравэ параметры решетки  $a$  и  $b$  не равны друг другу и угол  $\varphi$  между ними произвольный. В случае перпендикулярности сторон  $\varphi = 90^\circ$ , получается решетка прямоугольного типа. При  $\varphi = 60^\circ$  и  $a = b$  решетка становится гексагональной, состоящей из равносторонних треугольников. У каждой решетки есть своя элементарная ячейка, показанная на рисунке, которая повторяется в плоскости, образуя решетку. Кристаллическая структура получается организацией атомов или молекул в упорядоченную систему, соответствующую решетке.

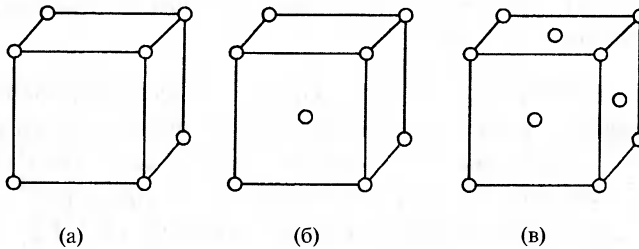
На рис. 2.2 показана двумерная кристаллическая структура, основанная на простой прямоугольной решетке, имеющей две двухатомных молекулы А-В в элементарной ячейке. Одна элементарная ячейка определяет всю решетку.

В трехмерном случае решетка определяется тремя параметрами решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и тремя углами:  $\alpha$  между  $b$  и  $c$ ,  $\beta$  между  $a$  и  $c$  и  $\gamma$  между  $a$  и  $b$ . Существует 14 решеток Бравэ: от наименее симметричной триклинной, в которой все три постоянные решетки и все три угла в общем случае отличаются друг от друга, до наиболее симметричной кубической решетки, в которой все три постоянные решетки равны друг другу и все три угла прямые. Есть три решетки Бравэ кубической системы, а именно: простая кубическая, в которой атомы занимают восемь вершин кубической элементарной ячейки, как показано на рис. 2.3а, объемноцентрированная кубическая (ОЦК) с атомами, находящимися в вершинах и центре кубической ячейки, как показано на рис. 2.3б, и гранецентрированная кубическая (ГЦК), в которой атомы располагаются в вершинах и центрах граней, как показано на рис. 2.3в.





**Рис. 2.2.** Схема двумерной кристаллической структуры, основанной на простой прямоугольной решетке, содержащей две двухатомные молекулы в элементарной ячейке.

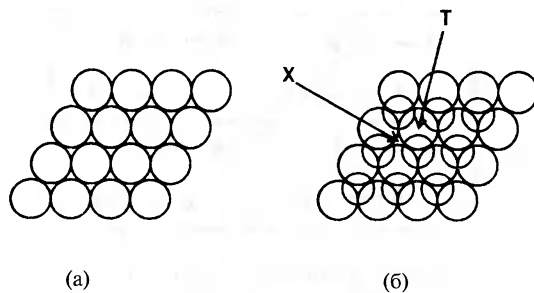


**Рис. 2.3.** Элементарные ячейки трех кубических решеток Бравэ: простой (а), объемноцентрированной (ОЦК) (б) и гранецентрированной (ГЦК) (в).

Для двух измерений наиболее эффективным способом упаковки одинаковых кругов является упорядочивание по вершинам равносторонних треугольников, показанное на рис. 2.4а, соответствующее гексагональной решетке Бравэ на рис. 2.1г. Для получения наиболее эффективной двухслойной упаковки второй гексагональный слой из сфер можно расположить поверх первого, как показано на рис. 2.4б. Для эффективной упаковки третий слой можно расположить либо над первым слоем с атомом в положении, отмеченном буквой *T*, либо третьим возможным способом с атомом в позиции, отмеченной буквой *X*. В первом случае получается гексагональная решетка с гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ), а во втором случае — гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК). Первую увидеть легко, но вторую не так просто показать на рисунке.

В трехмерном случае плотноупакованных сфер между ними остаются пустые пространства, где могут находиться меньшие атомы. Точка, отмеченная буквой *X* на рис. 2.4б, называемая октаэдрическим положением, равноудалена от трех сфер, лежащих ниже нее, и трех, лежащих выше. Атом, находящийся в этом положении, имеет координационное число 6. Радиус октаэдрической позиции  $a_{\text{oct}}$  равен

$$a_{\text{oct}} = \frac{1}{4}(2 - \sqrt{2})a = (\sqrt{2} - 1)a_0 = 0,41421 a_0 \quad (2.1)$$



**Рис. 2.4.** Плотная упаковка сфер на плоскости: (а) для монослоя, (б) для двухслойной структуры. Сферы второго слоя нарисованы меньшими для наглядности. (а) октаэдрическая позиция отмечена буквой X, тетраэдрическая - буквой T.

где  $a$  – постоянная решетки,  $a_0$  – радиус сфер. Количество октаэдрических позиций равно количеству сфер. Существуют также и промежутки меньших размеров, называемые тетраэдрическими положениями, отмеченные на рис. 2.4б буквой T. Атом в этом положении равноудален от четырех сфер – одной снизу и трех сверху, так что координационное число в нем равно 4. Ее радиус  $a_T$  меньше, и равен

$$a_T = \frac{1}{4}(\sqrt{3} - \sqrt{2})a = \left[ \left( \frac{3}{2} \right)^{1/2} - 1 \right] a_0 = 0,2247 a_0 \quad (2.2)$$

Тетраэдрических позиций вдвое больше, чем сфер в структуре. У многих двухатомных оксидов и сульфидов, таких как MgO, MgS, MnO и MnS, большие по размерам анионы кислорода или серы располагаются в совершенной ГЦК решетке, а меньшие – металлические катионы – занимают октаэдрические позиции. Такие решетки называются решетками типа NaCl, где термин анион используется для отрицательного иона (например Cl<sup>-</sup>), а катион – для положительного (например Na<sup>+</sup>). В минерале шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> двухвалентный кислород O<sup>2-</sup> (радиус 0.132 нм) находится в узлах ГЦК решетки, ионы Al<sup>3+</sup> (радиус 0.051 нм) занимают половину октаэдрических позиций, а ионы Mg<sup>2+</sup> (радиус 0.066 нм) одну восьмую тетраэдрических позиций в правильном порядке.

### 2.1.3. Наночастицы с гранецентрированной решеткой

Большинство металлов кристаллизуются в плотноупакованные решетки. Так, Ag, Al, Au, Co, Cu, Pb, Pt и Rh, как и благородные газы Ne, Ar, Kr, Xe, кристаллизуются в ГЦК решетку, а Mg, Nd, Os, Re, Ru, Y, Zn – в ГПУ. Некоторые другие металлы кристаллизуются в не столь плотно упакованную ОЦК решетку, а такие как Cr, Li, Sr могут кристаллизоваться во все три вышеупомянутых типа решеток в зависимости от условий. Каждый атом в обеих плотноупакованных решетках имеет 12 соседей. На рис. 2.5 показаны 12 соседей атома, находящегося в центре куба (выделен темным цветом) для ГЦК решетки. Такие 13 атомов составляют наи-

меньшую из теоретически возможных наночастиц для ГЦК решетки. На рис. 2.6 показан четырнадцатигранник с минимальным объемом, образуемый соединением этих атомов плоскими гранями. Сугано и Коизуми в 1998 году назвали этот многогранник кубоктаэдром. Три пустые окружности в правой верхней части рисунка соответствуют трем атомам верхнего (ближайшего) слоя на рис. 10.18 из главы 10, шесть затемненных окружностей и невидимый центральный атом составляют средний слой того рисунка, а пустая окружность слева внизу – один из трех невидимых атомов в нижней плоскости рис. 10.18. У этого 14-гранника – шесть квадратных граней и 8 граней в форме равностороннего треугольника.

Если нарастить на частицу еще один слой, то есть добавить к этим 13-ти атомам еще 42, то получится частица той же декатессараэдрической формы из 55 атомов. Добавляя слой к такой частице, можем получить еще большие наночастицы. Они образуют ряд кластеров с суммарным количеством атомов  $N = 1, 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ , которые называют структурными магическими числами (Таблица 2.1). Для  $n$  слоев количество атомов  $N$  в такой ГЦК наночастице определяется по формуле

$$N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \quad (2.3)$$

а число атомов на поверхности  $N_{surf}$  – по формуле

$$N_{surf} = 10n^2 - 20n + 12 \quad (2.4)$$

Для каждого значения  $n$  в Таблице 2.1 дается количество атомов на поверхности и их процент от всех атомов наночастицы, а также диаметр такой наночастицы,

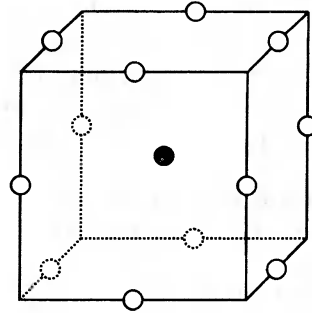


Рис. 2.5. Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки, построенная вокруг центрального атома (затемнен) включает 12 его ближайших соседей.

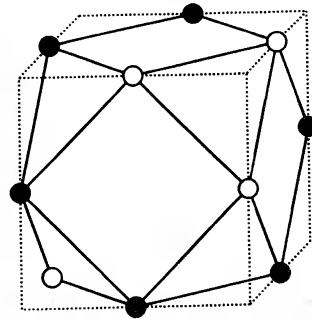


Рис. 2.6. 13-ти атомная ГЦК наночастица, имеющая форму 14-гранника. Три пустые окружности в верхней правой части рисунка соответствуют трем атомам верхнего (ближайшего) слоя на рис. 10.18 главы 10, шесть затемненных окружностей и невидимый центральный атом составляют средний слой того рисунка, а пустая окружность слева внизу – один из трех невидимых атомов в нижней плоскости рис. 10.18.

выражающийся формулой  $(2n - 1)d$ , где  $d$  – межцентровое расстояние ближайших соседей и  $d = a/\sqrt{2}$ , где  $a$  – постоянная решетки. Если использовать ту же процедуру для построения ГПУ наночастиц, обсуждаемых в предыдущем параграфе, то получим несколько отличный от предыдущего ряд магических чисел, а именно: 1, 13, 57, 153, 321, 581, ... .

**Таблица 2.1.** Количество атомов (структурные магические числа) для наночастиц металлов или редких газов с гранецентрированной кубической структурой.

Номер оболочки	Диаметр*	Количество атомов в ГЦК наночастице		
		Всего	На поверхности	% на поверхности
1	1d	1	1	100
2	3d	13	12	92,3
3	5d	55	42	76,4
4	7d	147	92	62,6
5	9d	309	162	52,4
6	11d	561	252	44,9
7	13d	923	362	39,2
8	15d	1415	492	34,8
9	17d	2057	642	31,2
10	19d	2869	812	28,3
11	21d	3871	1002	25,9
12	23d	5083	1212	23,8
25	49d	4.09×10 <sup>4</sup>	5.76×10 <sup>3</sup>	11,7
50	99d	4.04×10 <sup>5</sup>	2.40×10 <sup>4</sup>	5,9
75	149d	1.38×10 <sup>6</sup>	5.48×10 <sup>4</sup>	4,0
100	199d	3.28×10 <sup>6</sup>	9.80×10 <sup>4</sup>	3,0

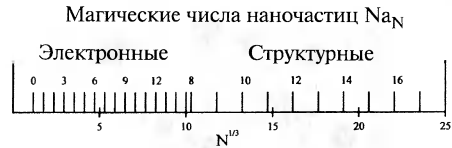
\*Диаметр  $d$  в нанометрах для некоторых ГЦК атомов: Al 0,286, Ar 0,376, Au 0,288, Cu 0,256, Fe 0,248, Kr 0,400, Pb 0,350, Pd 0,275.

ГЦК – наночастицы из чистых металлов, такие как Au<sub>55</sub>, обычно очень реакционноспособны и имеют малое время жизни. Их можно стабилизировать лигандами, добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность. Наночастица Au<sub>55</sub> изучалась в лиганд-стабилизированном виде Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> с диаметром ~1,4 нм, где PPh<sub>3</sub> – органическая группа. В качестве примеров больших кластеров с магическими числами можно привести соединения Pt<sub>309</sub>(1,10-фенантролин)<sub>36</sub>O<sub>30</sub> и Pd<sub>561</sub>(1,10-фенантролин)<sub>36</sub>O<sub>200</sub>.

Обсуждаемые магические числа называются структурными из-за того, что они получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел. Эти магические числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Иногда фактором, определяющим энергетический минимум структуры малой наночастицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, так что электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки,

особенно устойчивы и порождают электронные магические числа. Их атомные структуры отличаются от ГЦК, как будет обсуждаться в параграфах 4.2.1 и 4.2.2. главы 4.

Когда были получены массовые спектры наночастиц натрия  $\text{Na}_N$ , в массовом распределении были обнаружены пики, соответствующие первым 15-ти электронным магическим числам  $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots$  вплоть до  $N = 1220$  при  $n = 15$  и ГЦК структурные магические числа для больших кластеров, начиная с  $N = 1415$  для  $n = 8$  [Мартин с соавторами (1990); см. также Сугано и Коизуми (1998) стр. 90]. На рис. 2.7 даны масс-спектрометрические данные в зависимости от кубического корня из числа атомов  $N^{1/3}$ . Видно, что линии обоих наборов магических чисел равноудалены друг от друга, с расстоянием между структурными магическими числами примерно в 2.6 раза большим, чем между электронными. Этот рисунок свидетельствует в пользу того, что меньшие кластеры определяются электронной структурой, а большие – структурой кристаллической решетки.



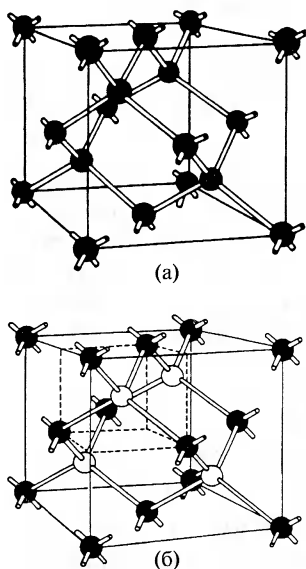
**Рис. 2.7.** Зависимость наблюдаемых линий в масс-спектре наночастиц  $\text{Na}_N$  от кубического корня из числа атомов  $N^{1/3}$ . Линии помечены индексами  $n$  в соответствии с их электронными и структурными магическими числами, взятыми из книги Мартина (1990).

### 2.1.4. Тетраэдрические полупроводниковые структуры

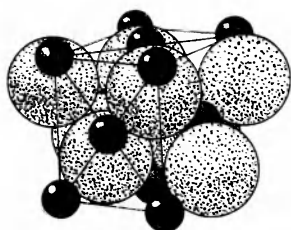
В полупроводниковых соединениях типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ , таких как GaAs и ZnS соответственно, атомы одного типа кристаллизуются в ГЦК подрешетку в позициях  $[000]$ ,  $[0^{1/2}1/2]$ ,  $[1/20^{1/2}]$  и  $[1/2^{1/2}0]$ , а атомы второго типа – в аналогичную ГЦК подрешетку, сдвинутую относительно первой на  $[1/4^{1/4}1/4]$  по диагонали куба, как показано на рис. 2.8б. Такая решетка называется сфалеритом, цинковой обманкой или решеткой типа ZnS. На рисунке видно, что каждый атом цинка (светлый кружок) находится в центре тетраэдра из атомов серы (темные кружки) и наоборот, каждый атом серы имеет в качестве ближайших соседей четыре атома цинка.

Кремний и германий кристаллизуются в такую же решетку, причем атомы этих веществ занимают узлы обеих подрешеток, так что в элементарной ячейке оказываются восемь одинаковых атомов. Такое расположение атомов, показанное на рис. 2.8а, называется алмазной решеткой. И кремний, и германий имеют валентность, равную четырем, так что с точки зрения образования химических связей, четыре соседа в вершинах правильного тетраэдра является оптимальной конфигурацией.

В Приложении В есть Таблица В.1 со списком значений постоянной решетки для разных соединений с решеткой сфалерита и Таблица В.2 с набором радиусов нейтральных атомов и их ионов. Из Таблицы В.2 видно, что радиус отрицательно заряженных анионов существенно больше радиуса положительно заряженных катионов, как и показано на схеме элементарной ячейки на рис. 2.9, и эти разли-



**Рис. 2.8.** Элементарная ячейка со структурой алмаза (а), состоящая только из одного типа атомов, и соответствующая элементарная ячейка со структурой цинковой обманки (сфалерита) (б), состоящая из двух типов атомов. Стержнями показаны тетраэдрические связи между ближайшими соседями. Меньший куб, показанный пунктирной линией на рисунке (б), ограничивает один тетраэдр.



**Рис. 2.9.** Упаковка больших атомов серы и меньших атомов цинка в структуре цинковой обманки ZnS. Каждый атом расположен в центре тетраэдра из атомов другого типа.

ной модели атомы А и С электрически нейтральны, а их размеры, как видно из Таблицы В.2, сопоставимы. В этом случае образуется структура типа кремниевой или германиевой. Для оценки этих моделей заметим, что расстояние между ато-

ма в размерах для соединений типа  $A^{III}B^V$  больше, чем для  $A^{II}B^{VI}$ . Однако эти изменения компенсируют друг друга, так что диапазон постоянных решеток обоих типов соединений примерно одинаков, причем параметры кремния и германия также лежат в этом диапазоне. В Таблице В.4 даны молекулярные массы, а в Таблице В.5 — плотности этих соединений. Три таблицы В.1, В.4 и В.5 демонстрируют последовательные изменения значений слева направо в каждом ряду и сверху вниз в каждом столбце. Это происходит вследствие систематического увеличения размера атомов в каждой группе с увеличением атомного номера, как показано в Таблице В.2.

Существуют две простые модели представления таких АВ бинарных соединений. В ионной модели решетка  $C^{n+}A^{n-}$  состоит из больших по размеру анионов  $A^{n-}$ , расположенных в ГЦК структуре, и меньших катионов  $C^{n+}$ , находящихся в тетраэдрических позициях анионной ГЦК решетки. Если анионы касаются друг друга, их радиусы  $a_0$  выражаются через постоянную решетки  $a$  следующим образом  $a_0 = a/2\sqrt{2}$ , а радиусы тетраэдрических позиций  $a_T = 0,2247a_0$  по формуле (2.2). Такая ситуация имеет место в случае очень маленьких катионов  $Al^{3+}$  в соединении AlSb. Для всех других катионов из Таблицы В.2 их радиусы слишком велики, чтобы уместиться в тетраэдрических позициях, так что они раздвигают подрешетку анионов, и последние более не касаются друг друга, как показано на рис. 2.9. В ковалент-

мом А в точке 0 0 0 и его ближайшим соседом С в точке  $1/4 \ 1/4 \ 1/4$  составляет  $1/4 \sqrt{3}a$ . Сравним кристаллографические расстояния с суммами радиусов ионов  $C^{n+} + A^{n-}$  для ионной модели и с суммами радиусов нейтральных атомов для ковалентной, взятых из Таблицы В.2. Результаты таких оценок представлены в Таблице В.3, из которой видно, что ни одна из моделей не согласуется с реальностью для всех представленных веществ, но ковалентная модель с нейтральными атомами ближе к действительности. Для сравнения представлены соответствующие данные для нескольких щелочно-галлоидных и щелочноземельно-халькогенидных ионных кристаллов, имеющих решетку типа каменной соли (NaCl). Видно, что все эти соединения очень хорошо описываются ионной моделью, в которой атомы каждого типа расположены в своей ГЦК подрешетке, причем атомы одной подрешетки находятся в октаэдрических позициях другой. Как следует из формулы (2.1), октаэдрическая позиция имеет радиус  $a_{oct} = 0,4141a_0$  больший, чем тетраэдрическая позиция из формулы (2.2).

Ионная модель хорошо описывает данные для щелочно-галлоидных и щелочноземельно-халькогенидных соединений. Однако ни одна из упомянутых выше моделей не дает удовлетворительного соответствия для полупроводниковых соединений. Вопрос о том, в какой степени связи в полупроводниковых кристаллах являются ионными, а в какой ковалентными, не может быть решен на основании кристаллографических данных. Если волновую функцию, описывающую связь, записать в виде

$$\Psi = a_{cov}\psi_{cov} + a_{ion}\psi_{ion}, \quad (2.5)$$

где коэффициенты ионной и ковалентной компонент удовлетворяют условию нормировки

$$a_{cov}^2 + a_{ion}^2 = 1, \quad (2.6)$$

то  $a_{cov}^2$  определяет ковалентную, а  $a_{ion}^2$  ионную долю в такой смешанной связи. В главе (Пул и Фарах) книги Карла Боэра (2001) приведены значения эффективного заряда  $e^*$  для различных  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  полупроводниковых соединений. Этот эффективный заряд связан с долей ковалентности связи следующим образом

$$a_{cov}^2 = \frac{8 - N + e^*}{8} \quad (2.7)$$

где  $N = 2$  для  $A^{II}B^{VI}$  и  $N = 3$  для  $A^{III}B^V$  соединений. Для всех рассматриваемых соединений он лежит в диапазоне от 0,43 до 0,49. Используя табличные значения  $e^*$  из Боэра и формулу (2.7), получаем значение ковалентной доли  $a_{cov}^2 \sim 0,81$  для всех  $A^{II}B^{VI}$  и  $a_{cov}^2 \sim 0,68$  для всех  $A^{III}B^V$  соединений, перечисленных в Таблицах В.1, В.4, В.5 и т.д. Эти величины находятся в соответствии с тем, что ковалентная модель для таких веществ лучше описывает кристаллографические данные.

В заключение параграфа следует отметить следующие наблюдения, которые будут полезными при чтении следующих глав. Из Таблицы В.1 видно, что типичное

соединение GaAs имеет постоянную решетки  $a = 0.565$  нм, так что объем элементарной ячейки равен  $0.180 \text{ нм}^3$ , что соответствует примерно 22 атомам каждого типа на кубический нанометр. Межплоскостное расстояние для GaAs в направлениях [100], [110] и [111] составляет соответственно 0,565, 0,400 и 0,326 нм. Различные обсуждаемые  $A^{III}B^V$  полупроводниковые соединения, так же как и  $A^{II}B^{VI}$ , могут образовывать смешанные кристаллы в широком диапазоне концентраций. Можно считать, что в кристаллах типа  $In_xGa_{1-x}As$  выполняется закон Vegarda, из которого следует линейная зависимость постоянной решетки  $a$  от концентрации  $x$ . В результате получается уравнение

$$a(x) = a(\text{GaAs}) + [a(\text{InSb}) - a(\text{GaAs})]x = 0.565 + 0.041x \quad (2.8)$$

где  $0 \leq x \leq 1$ . В соответствующем уравнении для  $Al_xGa_{1-x}As$  член  $0,041x$  заменяется на  $0,001x$ , так что несоответствие размеров решеток  $2|a_{AlAs} - a_{GaAs}|/(a_{AlAs} + a_{GaAs}) = 0,0018 = 0,18\%$  в этом веществе мало по сравнению с  $2|a_{InAs} - a_{GaAs}|/(a_{InAs} + a_{GaAs}) = 0,070 = 7,0\%$  для  $In_xGa_{1-x}As$  (см. также формулу (10.3)). В Таблице В.1 приведены постоянные решетки  $a$  для разных  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  соединений со структурой цинковой обманки.

### 2.1.5. Колебания решетки

Во всех рассмотренных случаях мы считали, что атомы находятся в определенных местах решетки, но в действительности они непрерывно движутся около своих положения равновесия. Эти флуктуации возникают из-за тепловых колебаний решетки и становятся сильнее при увеличении температуры. Так как атомы связаны друг с другом посредством тех или иных связей, смещение одного атома из положения равновесия вызывает смещение соседей. Химические связи действуют как пружинки, которые постоянно сжимаются и растягиваются при таких осцилляциях. В результате множество атомов колеблется в унисон, и это коллективное движение распространяется на весь кристалл. Каждый тип решетки обладает своими характерными модами или частотами колебаний, называемыми нормальными модами. Всеобщее коллективное колебательное движение решетки является комбинацией, или суперпозицией многих нормальных мод. У двухатомной решетки, такой как GaAs, есть низкочастотные моды, называемые акустическими, в которых тяжелые и легкие атомы колеблются в унисон, или в фазе друг с другом, и высокочастотные моды, называемые оптическими, в которых они колеблются в противофазе. Простой моделью для рассмотрения этих колебательных мод является одномерная цепочка чередующихся атомов с большой массой  $M$  и малой массой  $m$ , связанных друг с другом пружинами ( $\sim$ ) следующим образом:

$$\sim m \sim M \sim m \sim M \sim m \sim M \sim m \sim M \sim$$

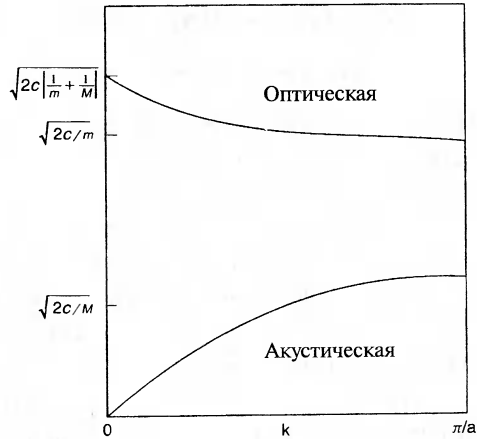
Когда одна из пружин сжата или растянута на величину  $\Delta x$ , на соседние массы действует сила величиной  $C\Delta x$ , где  $C$  — жесткость пружины. Так как пружины рас-



тягиваются и сжимаются последовательно друг с другом, имеет место продольная колебательная мода, в которой атомы движутся вдоль направления пружин. Каждая нормальная мода характеризуется своей частотой  $\omega$ , волновым числом  $k = 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны, и энергией  $E$ , связанной с ней посредством  $E = \hbar\omega$ . Существуют и поперечные нормальные моды, в которых атомы колеблются перпендикулярно линии их связей. На рис. 2.10 показана зависимость  $\omega$  от  $k$  для низкочастотных акустических и высокочастотных оптических продольных мод. Видно, что частота акустической ветви монотонно увеличивается с увеличением волнового числа, а оптической — монотонно падает. Эти две ветви имеют предельные частоты  $(2C/M)^{1/2}$  и  $(2C/m)^{1/2}$  с энергетической щелью между ними на границе зоны Бриллюэна  $k_{\max} = \pi/a$ , где  $a$  — равновесное расстояние между атомами  $M$  и  $m$ . Зона Бриллюэна — это элементарная ячейка в пространстве волновых чисел, или обратном пространстве, что будет излагаться далее в этой главе. Оптическая колебательная ветвь находится в инфракрасном диапазоне, обычно на частотах от  $10^{12}$  до  $3 \times 10^{14}$  Гц. Характерные частоты акустической ветви много ниже. В трехмерном случае ситуация более сложна, и следует рассматривать продольную акустическую, продольную оптическую, поперечную акустическую и поперечную оптическую ветви.

Атомы в молекулах также подвержены тепловым колебаниям. Молекула из  $N$  атомов обладает  $3N-6$  колебательными степенями свободы. Конкретные молекулярные группы, такие как гидроксильная  $-\text{OH}$ , амино-  $-\text{NH}_2$ , нитро-  $-\text{NO}_2$ , имеют свои характерные нормальные моды, которые позволяют обнаруживать присутствие таких групп в молекулах и твердых телах.

Обсуждаемые колебания атомов относятся к типу стоячих волн. Бывают и бегущие волны, когда локализованная область колеблющихся атомов перемещается по кристаллу. Примерами таких бегущих волн являются звук, распространяющийся в воздухе или сейсмические колебания почвы, расходящиеся от эпицентра землетрясения на тысячи километров и позволяющие сейсмографам зарегистрировать землетрясение спустя многие минуты. Локализованные бегущие волны колебаний атомов в кристалле называются фононами. Их энергия квантуется как  $E = \hbar\omega = \hbar v$ , где  $v = \omega/2\pi$  — частота колебаний в такой волне. Фононы играют важную роль в физике твердого тела.



**Рис. 2.10.** Зависимость круговой частоты  $\omega$  продольной колебательной моды от волнового числа  $k = 2\pi/\lambda$  для цепочки атомов двух типов с чередующимися массами  $m < M$  на расстоянии  $a$ , связанных пружинами с жесткостью  $C$ .

## 2.2. Структуры энергетических зон

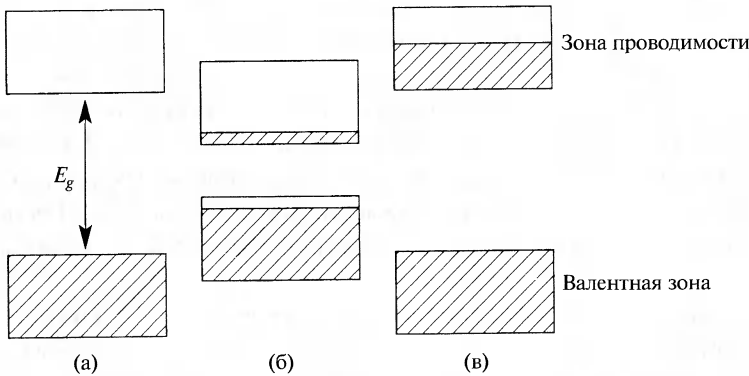
### 2.2.1. Диэлектрики, полупроводники и проводники

При связывании атомов и формировании твердого тела энергетические уровни отдельных атомов расширяются и образуют зоны с щелями между ними. Электроны могут иметь значения энергии только лежащие внутри какой-либо зоны, а не приходящиеся на промежутки между ними. Нижележащие зоны, соответствующие внутренним электронным уровням атомов, более узкие и заполнены электронами до конца, так что они не оказывают влияния на электронные свойства материала. Они не показаны на рисунках. Внешние, или валентные электроны, которые и связывают кристалл в единое целое, занимают так называемую валентную зону. У диэлектриков валентная зона заполнена электронами, которые не могут перемещаться, так как их положения зафиксированы в химических связях. Материал является диэлектриком, так как не существует делокализованных электронов, способных являться носителями тока. Зона проводимости расположена по энергиям намного выше валентной зоны, как показано на рис. 2.11а, так что она недоступна тепловым флуктуациям, и остается практически пустой. Другими словами, при комнатной температуре  $T = 300$  К тепловой энергии недостаточно для переброски сколько-нибудь значительной части электронов из валентной зоны в зону проводимости, так что их количество в последней пренебрежимо мало. Еще один вариант изложения этого факта таков: ширина энергетической щели  $E_g$  много больше величины тепловой энергии  $k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана.

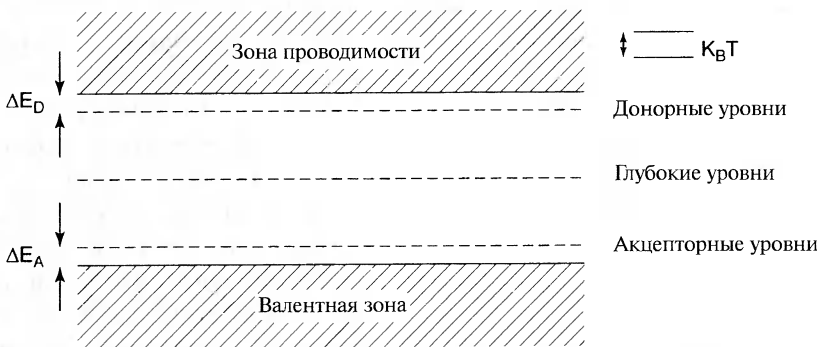
У полупроводников щель между валентной зоной и зоной проводимости много меньше, как показано на рис. 2.11б, так что  $E_g$  ближе к тепловой энергии  $k_B T$ . При комнатной температуре тепловое возбуждение может забросить часть электронов из валентной зоны в зону проводимости, где они принимают участие в переносе заряда, то есть в электрическом токе. Плотность электронов, достигающих зоны проводимости в процессе теплового возбуждения, относительно мала, но ей уже нельзя пренебречь, так что возникает небольшая проводимость, отсюда и термин — полупроводник. Материалы такого типа называют собственными полупроводниками. Полупроводник может быть легирован донорами, которые легко отдают электроны в зону проводимости, где те переносят ток. Материал может быть легирован и акцепторами, захватывающими электроны из валентной зоны и оставляющими в ней эффективные положительные заряды, называемые дырками, которые также являются носителями тока. Энергетические уровни таких доноров и акцепторов лежат внутри запрещенной зоны, как показано на рис. 2.12. В первом случае говорят о проводимости  $n$ -типа, так как основными носителями тока являются отрицательно (negative) заряженные электроны, а во втором —  $p$ -типа, так как основные носители — положительно (positive) заряженные дырки. В параграфе 2.3.1 это будет изложено более подробно. Оба типа примесной (несобственной) проводимости в полупроводниках тоже зависят от температуры, как и его собственная проводимость.

Проводники — это материалы с заполненной валентной зоной и зоной проводимости, частично заполненной делокализованными электронами, выступающими эффективными носителями электрического тока. Положительно заряженные ионы металлов, расположенные в узлах кристаллической решетки, отдают свои внешние электроны в зону проводимости и остаются положительно заряженной основой для обобществленных электронов. На рис. 2.11в показана зонная структура для этого случая.

В реальных кристаллах зонная структура гораздо сложнее, чем показано на схематическом рис. 2.11, так как вид зоны зависит от кристаллографического направления в решетке. Это будет обсуждаться далее.



**Рис. 2.11.** Энергетические зоны в диэлектрике (а), собственном полупроводнике (б) и проводнике (в). Наличие электронов в зоне обозначено косой штриховкой.



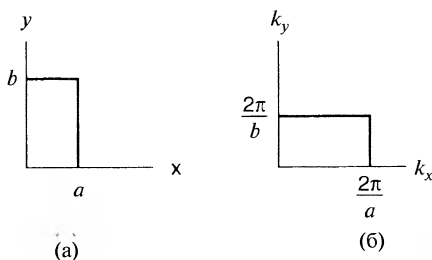
**Рис. 2.12.** Энергетическая схема локальных уровней в запрещенной зоне полупроводника. Акцепторные уровни расположены выше потолка валентной зоны на  $\Delta E_A$ . Донорные уровни лежат ниже дна зоны проводимости на  $\Delta E_D$ . Уровни глубоких ловушек лежат вблизи середины запрещенной зоны. Справа сверху для масштаба показана типичная величина тепловой энергии  $k_B T$ .

### 2.2.2. Обратное пространство и решетка

В параграфах 2.1.2 и 2.1.3 рассматривалась структура различных типов кристаллов в обычном, или координатном пространстве, так как речь шла о положениях атомов в решетке. Для изучения движения электронов проводимости удобно использовать другой тип пространства, называемый в математике дуальным, или сопряженным, координатному пространству. Это дуальное пространство (также называемое обратным или обращенным) возникает в квантовой механике. Здесь представлено его краткое качественное описание.

Основная зависимость между частотой  $f = \omega/2\pi$ , длиной волны  $\lambda$  и скоростью  $v$  этой волны выглядит как  $\lambda f = v$ . Удобно ввести волновое число  $k = 2\pi/\lambda$ , получая  $f = (k/2\pi)v$ . Для упругой волны, или для волны, связанной с электронами проводимости, импульс  $p = mv$  электрона с массой  $m$  записывается как  $p = (h/2\pi)k$ , где  $h$  — постоянная Планка, одна из универсальных констант физики, а  $k$  — волновой вектор, модуль которого равен волновому числу. Часто используется величина  $\hbar = h/2\pi$ , также называемая постоянной Планка. Тогда  $p = \hbar k$ . Таким образом, в этом простом случае, импульс пропорционален волновому вектору  $k$ , а  $k$  обратно пропорционален длине волны и выражается в обратных метрах. Для описания движения электронов можно ввести обратное пространство, называемое  $k$ -пространством.

Если одномерный кристалл имеет постоянную решетки  $a$  и длину, положим,  $L = 10a$ , то атомы будут расположены на прямой в точках с координатами  $0, a, 2a, \dots, 10a = L$ . Соответствующий волновой вектор  $k$  будет принимать значения  $2\pi/L, 4\pi/L, \dots, 20\pi/L = 2\pi/a$ . Видно, что наименьшее значение  $k$  равно  $2\pi/L$ , а наибольшее —  $2\pi/a$ . Элементарная ячейка в этом одномерном координатном пространстве имеет длину  $a$ , а важная характеристика ячейки в обратном пространстве, называемой зоной Бриллюэна, равна  $2\pi/a$ . Положениями электронов в зоне Бриллюэна являются точки  $k = 2\pi n/L$  в обратном пространстве, где  $n$  в нашем примере принимает значения  $n = 1, 2, \dots, 10$ , и на границе зоны Бриллюэна (при  $n = 10$ )  $k = 2\pi/a$ .



**Рис. 2.13.** Схема элементарной ячейки (а) в двумерном координатном пространстве  $x, y$  и соответствующая зона Бриллюэна (б) в обратном пространстве  $k_x, k_y$  для прямоугольной решетки Браве.

Для простой прямоугольной решетки в двух измерениях с координатами  $x$  и  $y$  и постоянными решетки  $a$  и  $b$  обратное пространство так же двумерно с волновыми векторами  $k_x$  и  $k_y$ . По аналогии со случаем простой решетки зона Бриллюэна в этом двумерном обратном пространстве имеет длину  $2\pi/a$  и ширину  $2\pi/b$ , как показано на рис. 2.13. Обобщение на три измерения очевидно. Следует помнить, что  $k_x$  пропорционален составляющей импульса электрона  $p_x$  по координате  $x$ , аналогично и для  $k_y$  и  $p_y$ .

### 2.2.3. Энергетические зоны и щели в полупроводниках

Электрические, оптические и другие свойства полупроводников сильно зависят от того, как связана энергия обобществленных электронов с их волновым вектором  $k$  в обратном пространстве, а, соответственно вышеприведенной формуле  $p = mv = \hbar k$ , и с их импульсом. Мы будем рассматривать трехмерные кристаллы, обращая особое внимание на полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ . Поскольку они имеют кубическую структуру, три постоянные решетки совпадают:  $a = b = c$ . Движение электрона в координатах  $k_x, k_y, k_z$  обратного пространства происходит в границах зоны Бриллюэна, форма которой для этих кубических решеток показана на рис. 2.14. Точки наибольшей симметрии обозначены на рисунке заглавными латинскими и греческими буквами.

Энергетические зоны зависят от рассматриваемого направления в зоне Бриллюэна. На рис. 2.15 представлена зонная структура собственного, т.е. нелегированного полупроводника типа  $A^{III}B^V$ , а именно, GaAs. На рисунке показана зависимость энергии от волнового числа  $k$  для следующих направлений в зоне Бриллюэна: по  $\Delta$  от  $\Gamma$  к  $X$ , по  $\Lambda$  от  $\Gamma$  к  $L$ , по  $\Sigma$  от  $\Gamma$  к  $K$  и по направлению от  $X$  к  $K$ . Эти точки и направления обозначены на схеме зоны Бриллюэна на рис. 2.14. Из анализа рис. 2.15 видно, что в разных направлениях в центральной точке зоны  $\Gamma$  имеются заметные максимумы и минимумы. Энергетическая щель, или область энергий, где ни по одному направлению нет соответствующих значений, простирается от 0 в точке  $\Gamma_8$  до точки  $\Gamma_6$  — непосредственно над щелью с энергией примерно  $E_g = 1.35$  эВ. Области ниже  $\Gamma_8$  составляют валентную зону, а выше  $\Gamma_6$  — зону проводимости. Следовательно, точка  $\Gamma_6$  — это точка с наименьшей энергией зоны проводимости,

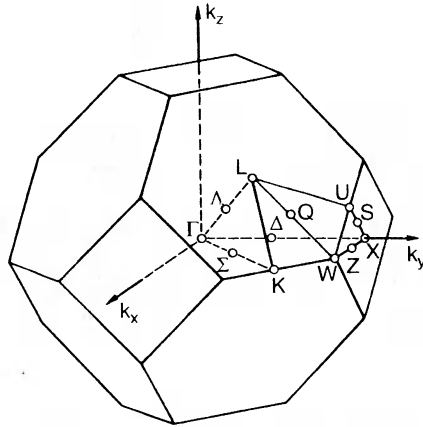


Рис. 2.14. Зона Бриллюэна арсенида галлия и цинковой обманки. Показаны точки высокой симметрии  $\Gamma, K, L, U, W, X$  и оси симметрии  $\Delta, \Lambda, \Sigma, Q, S, Z$ .

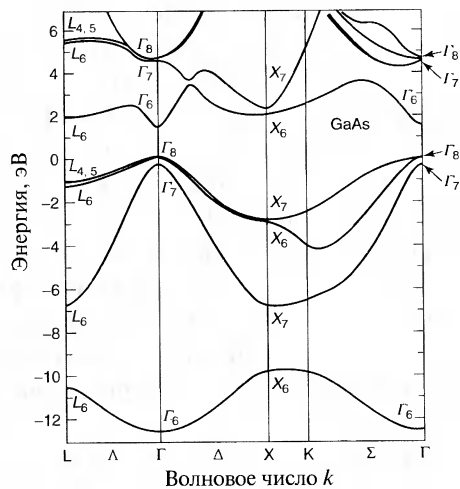


Рис. 2.15. Зонная структура арсенида галлия, вычисленная методом псевдопотенциалов.

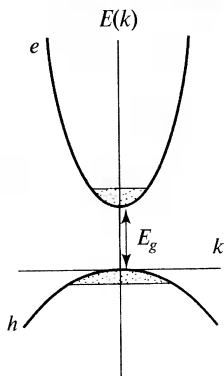


Рис. 2.16. Схема расположения валентной зоны (внизу) и зоны проводимости (вверху) в полупроводнике, аппроксимированных параболой. Область валентной зоны, содержащая дырки, и область зоны проводимости, содержащая электроны, заштрихована. Показана также прямозонная ширина щели  $E_g$ .

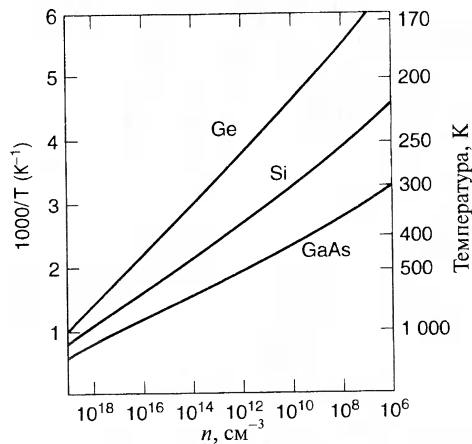


Рис. 2.17. Температурная зависимость концентрации собственных носителей в кремнии, германии и арсениде галлия. Небольшая нелинейность при низких температурах возникает из-за множителя  $T^{3/2}$  в уравнении 2.15.

а точка  $\Gamma_6$  — с наивысшей энергией валентной зоны. При абсолютном нуле температур все зоны ниже щели заполнены электронами, а все зоны выше щели пусты, так что при 0 К вещество является изолятором. При комнатной температуре щель достаточно узка для того, чтобы происходило тепловое возбуждение электронов с уровней валентной зоны на уровни в зоне проводимости. Это достаточно малое количество электронов обычно собирается в области зоны проводимости непосредственно над минимумом  $\Gamma_6$ , которую обычно называют долиной. Эти электроны могут проводить некоторый ток, так что вещество является полупроводником.

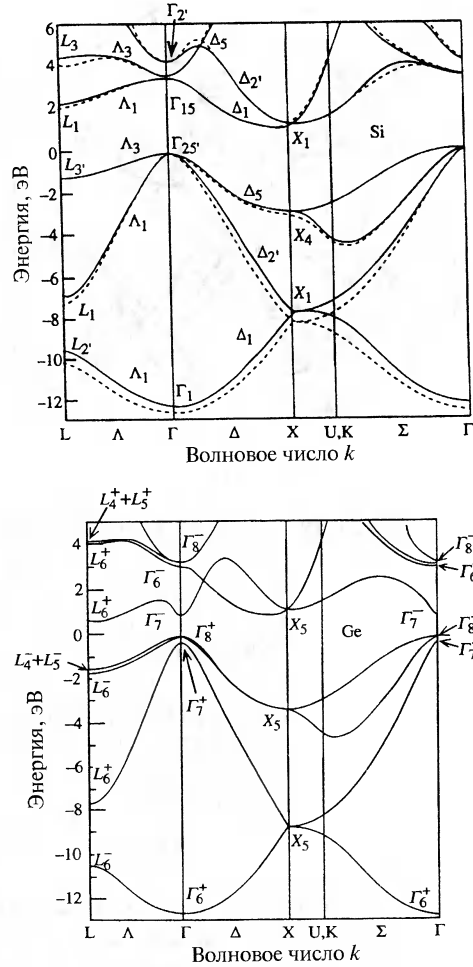
Арсенид галлия называется прямозонным полупроводником из-за того, что дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в одной и той же центральной точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, как видно из рис. 2.15. Электроны валентной зоны в точке  $\Gamma_6$  могут быть переброшены тепловыми флуктуациями в точку  $\Gamma_6$  зоны проводимости без изменения волнового числа  $k$ . Соединения GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb и все соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ , перечисленные в Таблице В.6, — прямозонные, но в некоторых полупроводниках, таких как Si и Ge, потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна. Такие полупроводники называются непрямозонными.

На рис. 2.16 в увеличенном масштабе показан участок около точки  $\Gamma$  в случае прямозонного полупроводника при температуре, отличной от абсолютного нуля (зоны аппроксимированы параболой). Долина зоны проводимости показана частично заполненной электронами. Возбужденные электроны оставляют

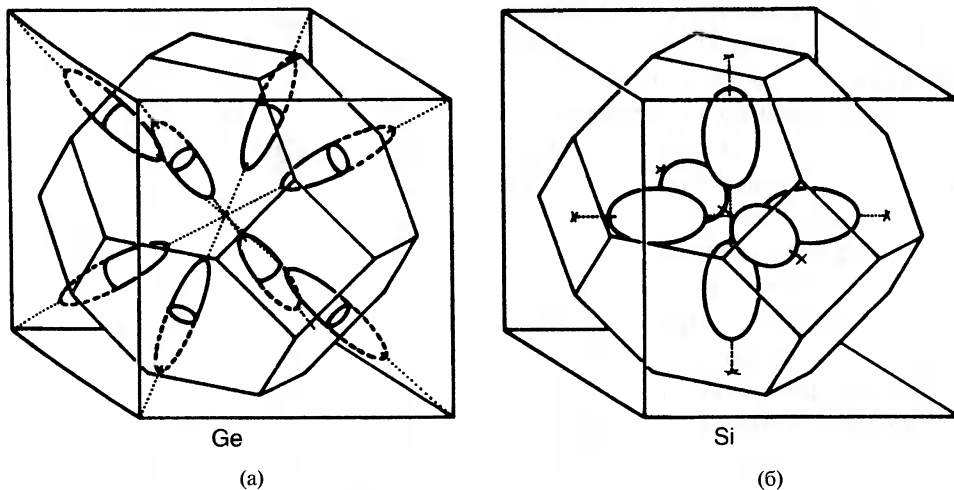
после себя пустые места около потолка валентной зоны. Эти пустые места выступают положительными зарядами, называемыми дырками. Так как для собственного, или не легированного полупроводника количество дырок в валентной зоне равно количеству электронов в зоне проводимости, соответствующие объемы, заполненные электронами и дырками в  $k$ -пространстве равны друг другу. Такие электроны и дырки являются носителями электрического тока в полупроводниках, а температурные зависимости их концентрации  $n$  в GaAs, Si и Ge приведены на рис. 2.17.

У всех полупроводников, перечисленных в Таблице В.6, включая Si и Ge, потолок валентной зоны лежит в центре зоны Бриллюэна, но у непрямозонных полупроводников Si, Ge, AlAs, AlSb и GaP дно долины зоны проводимости в  $k$ -пространстве находится в точках, отличных от  $\Gamma$ . Это показано на рис. 2.18 для непрямозонных Si и Ge. Из рис. 2.18б видно, что у германия энергетический минимум зоны проводимости находится в точке  $L$ , лежащей в центре шестиугольной грани зоны по кристаллографическому направлению  $[111]$ , отмеченному как  $\Lambda$  на рис. 2.14. Зона Бриллюэна имеет восемь таких граней, причем каждая точка  $L$  — общая для двух граней, так что зона содержит лишь четыре таких точки. Говорят, что зона в германии имеет четырехкратное вырождение. У кремния дно зоны проводимости расположено по оси  $[001]$  (отмечено буквой  $\Delta$ ) на расстоянии около 85% от центра до границы зоны.

В фосфиде алюминия, не показанном на рисунках, долина так же лежит на оси  $[001]$  на расстоянии около 92% от центра. Из рис. 2.14 видно, что существует



**Рис. 2.18.** Зонная структура непрямозонных полупроводников Si и Ge. Из рисунка видно, что наименьшая точка, или дно зоны проводимости в германии находится в точке симметрии  $L$  (отмечено как  $L_6^+$ ) с энергией 0.6 эВ, а в кремнии она находится на расстоянии 85% от центра  $\Gamma_{15}$  по направлению  $\Delta_1$  к  $X_1$ . Из рис. 2.15 видно, что дно зоны проводимости прямозонного полупроводника GaAs находится в центре симметрии  $\Gamma_6$  зоны Бриллюэна. Вершина валентной зоны находится в центре зоны  $\Gamma$  для обоих веществ.



**Рис. 2.19.** Эллипсоидальные поверхности равных энергий в зоне проводимости германия (слева) и кремния (справа). В германии они расположены вдоль осей симметрии  $\Delta$  с центром в симметричной точке  $L$ . В результате они лежат наполовину внутри зоны Бриллюэна (сплошные линии), а наполовину - снаружи ее (прерывистые линии), так что зона содержит эквивалент четырех полных эллипсоидов. Поверхности в кремнии лежат по шести симметричным направлениям  $\Delta$  (т.е. вдоль  $\pm k_x, \pm k_y, \pm k_z$ ) с центрами на расстоянии 85% от центральной точки - к точкам  $X$ . Как видно из рисунка, все шесть эллипсоидов лежат целиком внутри зоны Бриллюэна. На рис. 2.14 показаны положения симметричных точек  $\Gamma, L, X$ , а также осей симметрии  $\Delta$  и  $\Lambda$ .

шесть направлений, эквивалентных  $[001]$ , так что вырождение зоны шестикратное. С каждой долиной, в точках  $L$  в германии и по направлениям  $\Delta$  в кремнии, связана эллипсоидальная поверхность постоянной энергии в  $k$ -пространстве, охватывающая электроны проводимости в соответствующей долине. Соответствующие схематические изображения приведены на рис. 2.19а для германия и 2.19б для кремния.

Для определения конфигурации этих поверхностей был поставлен ряд интересных экспериментов, в частности, методом циклотронного резонанса. В них электроны проводимости движутся по эквипотенциальным поверхностям всегда перпендикулярно приложенному магнитному полю. По разному ориентируя магнитное поле относительно решетки, электроны вынуждают двигаться по разным траекториям в  $k$ -пространстве. Измеряя параметры траекторий, можно построить эквипотенциальные поверхности.

В Таблице В.6 приведена ширина щели  $E_g$  для  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{V}$  полупроводников. Для непрямозонных полупроводников величина непрямой щели дана в скобках. В Таблице В.7 приведены величины производных ширины щели по температуре  $dE_g/dT$  и давлению  $dE_g/dP$  при нормальных условиях.



### 2.2.4. Эффективные массы

В простой одномерной модели энергия  $E$  электрона проводимости зависит от волнового числа  $k$  квадратично:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.9)$$

Первая производная этого выражения дает скорость

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m^*} = v, \quad (2.10)$$

а вторая производная — массу

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} = \frac{1}{m^*}, \quad (2.11)$$

которая, в общем случае, отличается от массы свободного электрона. Эти уравнения тривиальны для простой параболической зависимости  $E$  от  $k$ , но из рис. 2.17 и 2.18 видно, что реальная зависимость гораздо сложнее, чем представлено в уравнении 2.9. Уравнение 2.11 дает общее определение эффективной массы, обозначаемой как  $m^*$ . Зависимость  $m^*$  от волнового числа  $k$  может быть получена из кривых  $E$  от  $k$  путем дифференцирования. Из сравнения наклонов вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в GaAs в точке  $\Gamma$  рис. 2.15 (см. также рис. 2.16) видно, что кривые для верхних зон круче, чем для нижних, следовательно, эффективные массы там меньше.

### 2.2.5. Поверхности Ферми

При нулевой температуре в металле электроны заполняют энергетические зоны до энергии, называемой энергией Ферми  $E_F$ , а зоны с энергиями больше  $E_F$  остаются пустыми. В трехмерном  $k$ -пространстве набор величин  $k_x, k_y, k_z$ , удовлетворяющих уравнению  $\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m = E_F$ , образует поверхность, называемую поверхностью Ферми. Все состояния с  $k_x, k_y, k_z$ , находящиеся ниже этой поверхности, заполнены, а выше — пусты. Поверхность Ферми включает в себе все электроны зоны проводимости, переносящие электрический ток. В хороших проводниках, таких как медь и серебро, плотность электронов проводимости составляет  $8,5 \times 10^{22}$  и  $5,86 \times 10^{22}$  электронов в  $\text{см}^3$  соответственно. С другой точки зрения поверхность Ферми хорошего проводника может заполнить всю зону Бриллюэна. В собственных полупроводниках GaAs, Si, Ge плотность носителей при комнатной температуре составляет примерно  $10^6, 10^{10}$  и  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  соответственно, что на много порядков величины ниже, чем в металлах. Полупроводники редко легируют больше, чем до  $10^{19}$  атомов примеси на  $\text{см}^3$ . Валентная зона собственного полупроводника при абсолютном нуле заполнена, а зона проводимости пуста. Как было показано ранее, при комнатной температуре некоторые электроны возбуждаются в состояния на дне зоны проводимости

и оставляют такое же количество дырок около потолка валентной зоны. Это означает, что лишь небольшая часть зоны Бриллюэна заполнена электронами из зоны проводимости, и количество дырок в валентной зоне соответственно невелико. Заполнение зон электронами и дырками в одномерном случае отражено на рис. 2.16.

Если минимум зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$  в центре зоны Бриллюэна, как, например, в случае арсенида галлия, то, вследствие кубической симметрии, эта поверхность будет близка к сферической, и можно с хорошей точностью считать зависимость энергии от волнового числа квадратичной в соответствии с уравнением 2.9. Таким образом, заполненная электронами область в  $k$ -пространстве — это небольшая сфера, задаваемая обычным уравнением для сферы

$$E_{\max} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)_F = E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_F^2, \quad (2.12)$$

где  $E_{\max}$  — максимальная энергия электронов и их масса  $m^*$ , нормированная на массу свободного электрона  $m_e$ , приведенная для различных прямозонных полупроводников в Таблице В.8. Уравнение 2.12 справедливо для прямозонных полупроводников, где дно зоны проводимости находится в точке  $\Gamma$ . У всех рассматриваемых полупроводников максимум валентной зоны находится в точке  $\Gamma$  — центре зоны Бриллюэна.

Вид заполненной электронами зоны проводимости области в  $k$ -пространстве для непрямозонных полупроводников более сложен. Как уже упоминалось ранее, дно зоны проводимости у Si и GaP находится в направлении  $\Delta$  в зоне Бриллюэна. Шесть соответствующих эллипсоидальных поверхностей показаны на рис. 2.19б. Продольные и поперечные эффективные массы,  $m_L$  и  $m_T$  соответственно, имеют следующие значения для этих двух непрямозонных полупроводников.

$$\frac{m_L}{m_0} = 0,92 \quad \frac{m_T}{m_0} = 0,19 \quad \text{для Si} \quad (2.13a)$$

$$\frac{m_L}{m_0} = 7,25 \quad \frac{m_T}{m_0} = 0,21 \quad \text{для GaP} \quad (2.13b)$$

Дно зоны проводимости германия лежит в точке  $L$  рис. 2.14, и его Ферми-поверхность представляет собой набор эллипсоидов с центрами в точках, эквивалентных  $L$ , и большими осями, лежащими в направлении  $\Lambda$ , или  $[111]$ , как показано на рис. 2.19а. Продольные и поперечные эффективные массы для этих эллипсоидов в германии составляют  $m_L/m_0 = 1,58$  и  $m_T/m_0 = 0,081$  соответственно. Методика циклотронного резонанса с одновременным приложением к образцу электрического напряжения позволяет определить эти эффективные массы для непрямозонных полупроводников.

## 2.3. Локализованные частицы и квазичастицы

### 2.3.1. Доноры, акцепторы и глубоколежащие уровни

Когда атомы V группы, имеющие пять электронов на внешней оболочке (т.е. валентных электронов), такие как фосфор, мышьяк или сурьма попадают в кремний в качестве примеси замещения, четыре их электрона участвуют в образовании валентных связей с соседними атомами кремния, а один — остается слабо-связанным. Атом легко отдает этот электрон в валентную зону, так что он называется донором, а электрон — донорным электроном. Это происходит вследствие того, что энергетический уровень донора лежит в запрещенной зоне на малом (по сравнению с тепловой энергией  $k_B T$ ) расстоянии  $\Delta E_D$  от границы зоны проводимости, как показано на рис. 2.12. Атом кремния, замещающий галлий в GaAs, алюминия вместо цинка в ZnSe и т.д. также играют роль доноров.

Атомы III группы, такие как Al или Ga, имеют три электрона на внешней оболочке и могут быть примесью замещения в кремнии, тогда им необходимы четыре электрона для образования валентных связей с ближайшими соседями. Такие атомы называются акцепторами, так как они вытягивают на себя электрон из валентной зоны, оставляя дырку около ее верхней границы. Такой процесс происходит легко вследствие того, что энергетические уровни акцепторных атомов лежат в запрещенной зоне выше верхней границы валентной зоны на небольшую (по сравнению с  $k_B T$ ) величину  $\Delta E_A$ , как показано на рис. 2.12. Другими словами, энергия возбуждения, необходимая для ионизации доноров и добавления электронов к акцепторам, меньше тепловой энергии при комнатной температуре  $T = 300$  К или сопоставима с ней, т.е.  $\Delta E_D, \Delta E_A < k_B T$ , так что при комнатной температуре практически все доноры заряжены положительно, а акцепторы — отрицательно.

Доноры и акцепторы, описанные выше, обычно называют мелкими центрами, поскольку они являются неглубокими потенциальными ямами для электронов или дырок и их энергия возбуждения много меньше ширины щели ( $\Delta E_D, \Delta E_A \ll E_g$ ). Существуют и другие центры с энергетическими уровнями, лежащими глубоко внутри запрещенной зоны, часто ближе к ее центру, чем к краям. Так как в общем случае  $E_g \gg k_B T$  и энергии глубоких уровней не малы, они остаются слабоионизированными. Глубоколежащие центры создаются дефектами, связанными с разорванными связями или большими смещениями атомов, вызванными механическими напряжениями. В Главе 8 будет обсуждаться влияние глубоколежащих центров на характер оптических спектроскопических эффектов.

### 2.3.2. Подвижность

Другим важным параметром полупроводников является подвижность  $\mu$ , или отношение скорости дрейфа носителей тока  $v$  к напряженности приложенного электрического поля  $E$  ( $\mu = |v|/E$ ). Этот параметр положителен по определению как

для электронов, так и для дырок. В Таблице В.9 приведены значения подвижностей электронов  $\mu_e$  и дырок  $\mu_h$  в рассматриваемых полупроводниках. В электропроводность  $\sigma$  входит сумма вкладов электронов и дырок в соответствии с уравнением

$$\sigma = (ne\mu_e + p\mu_h) \quad (2.14)$$

где  $n$  и  $p$  – концентрации электронов и дырок соответственно, а  $e$  – заряд электрона. Подвижность имеет слабую степенную температурную зависимость  $T^f$ , а резкая зависимость проводимости от температуры определяется преимущественно температурной зависимостью концентрации носителей. В легированных полупроводниках последняя возникает, в основном, вследствие Больцмановского множителя  $\exp(-E_i/k_B T)$ , связанного с ионизационным потенциалом примеси  $E_i$ . Типичные значения энергий для доноров и акцепторов в кремнии и германии, приведенные в Таблице В.10, лежат в диапазоне от 0,0096 до 0,16 эВ, что много меньше ширины щели, составляющей 1,11 эВ для Si и 0,66 эВ для Ge. На рис. 2.12 показаны положения донорных и акцепторных уровней в зонной структуре, где видно, что соответствующие ионизационные потенциалы малы по сравнению с  $E_g$ . Тепловая энергия  $k_B T = 0,026$  эВ при комнатной температуре (300K) часто сопоставима с энергией ионизации. В собственных, или нелегированных полупроводниках основной вклад в температурную зависимость проводимости дает экспоненциальный множитель  $\exp(-E_g/2k_B T)$  в законе действующих масс

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\eta^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp \frac{-E_g}{2k_B T}, \quad (2.15)$$

где собственные концентрации электронов  $n_i$  и дырок  $p_i$  равны друг другу из-за того, что тепловое возбуждение  $n_i$  электронов в зону проводимости оставляет такое же количество  $p_i$  дырок в валентной зоне, т.е.  $n_i = p_i$ . Уравнение содержит произведение  $m_e$  и  $m_h$  эффективных масс электронов  $m_e$  и дырок  $m_h$ , значения которых, нормированные на массу свободного электрона  $m_0$ , представлены в Таблице В.8. Эти эффективные массы сильно влияют на свойства экситонов, рассматриваемых в следующем параграфе.

### 2.3.3. Экситоны

Обычный, отрицательно заряженный электрон и положительно заряженный электрон, называемый позитроном, расположенные на расстоянии  $r$  друг от друга в пустоте притягиваются друг к другу с кулоновской силой  $e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ , где  $e$  – заряд электрона и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. Квантовомеханическое рассмотрение этой задачи показывает, что электрон и позитрон образуют связанную систему, называемую позитронием, с энергетическими уровнями, определяемыми формулой Ридберга, введенной Нильсом Бором в 1913 году для описания атома водорода

$$E = - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = - \frac{6.8}{n^2} \text{ эВ} \quad (2.16)$$

где  $a_0$  – боровский радиус, задаваемый формулой  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_0e^2 = 0,0529$  нм,  $m_0$  – масса покоя свободного электрона (и позитрона), а квантовое число  $n$  может принимать значения  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ . Для наименьшей энергии, или основного состояния, для которого  $n = 1$ , энергия связи составляет 6,8 эВ, т.е. половину энергии основного состояния атома водорода, так как эффективная масса для связанной электрон-позитронной пары составляет половину эффективной массы для электрон-протонной пары в атоме водорода. На рис. 2.20 показаны уровни энергии позитрония как функция квантового числа  $n$ . Такие наборы энергетических уровней часто называют сериями Ридберга. При положительных энергиях такой системы возникает непрерывный спектр, соответствующий случаю, когда электрон и позитрон находятся так далеко друг от друга, что кулоновское взаимодействие не оказывает существенного влияния на их движение, а энергия частиц определяется их кинетической энергией  $mv^2/2 = p^2/2m$ , или энергией движения, где  $v$  – скорость, а  $p = mv$  – импульс.

Аналогом позитрония в твердых телах, таких как полупроводники, является связанное состояние пары электрон-дырка, называемое экситоном. Для полупроводника электрон находится в зоне проводимости, а дырка – в валентной зоне. Эффективные массы и электрона  $m_e$ , и дырки  $m_h$  в полупроводниках меньше массы свободного электрона  $m_0$ , а эффективная масса для пары составляет  $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ . Когда эффективная масса электрона существенно меньше эффективной массы дырки,  $m_e \ll m_h$ , эту формулу удобнее записать как

$$m^* = \frac{m_e}{1 + (m_e / m_h)}, \quad (2.17)$$

откуда видно, что в этом случае  $m^*$  становится сравнимой в массой электрона. Например, если  $m_e/m_h = 0,2$ , то  $m^* = 0,83 m_e$ . Изучение данных Таблицы В.8 показывает, что это типичная ситуация для полупроводников типа GaAs. Из Таблицы В.11 видно, что относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  лежит в диапазоне от 7.2 до 17.7 для представленных веществ. Оба этих фактора уменьшают энергию связи экситона  $E_{ex}$  по сравнению с таковой для позитрония. В результате энергия дается формулой

$$E_{ex} = \frac{m^* / m_0}{\epsilon^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 n^2} = \frac{13.6 m^* / m_0}{\epsilon^2 n^2} \quad (2.18)$$

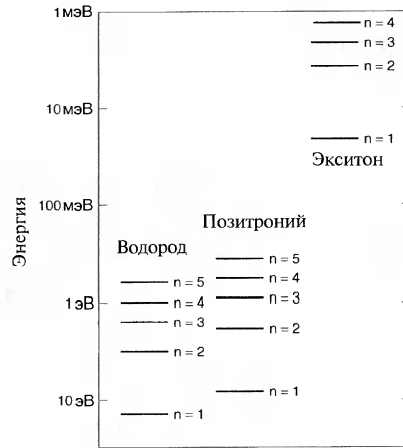


Рис. 2.20. Первые несколько уровней в сериях Ридберга для атома водорода (слева), позитрония (по центру) и типичного экситона (справа).

как показано на рис. 2.20. Те же два фактора увеличивают эффективный борковский радиус электронной орбиты, и он становится равным

$$a_{eff} = \frac{\epsilon/\epsilon_0}{m^*/m_0} a_0 = \frac{0.0529\epsilon/\epsilon_0}{m^*/m_0} \text{ нм} \quad (2.19)$$

Подставляя эффективные массы электронов и тяжелых дырок в GaAs из Таблицы В.8 в уравнение (2.17) получим значение  $m^*/m_0 = 0,059$ . С помощью уравнений (2.18) и (2.19) и взятых из Таблицы В.11 значений  $\epsilon$  получим для GaAs

$$E_0 = 4,6 \text{ мэВ}; a_{eff} = 11,8 \text{ нм}, \quad (2.20)$$

где  $E_0$  — основное энергетическое состояние (при  $n = 1$ ). Это вычисление показывает, что размер экситона составляет несколько параметров решетки. Его радиус в арсениде галлия сравним с типичными размерами наноструктур. Экситон имеет свойства частицы, он способен перемещаться по кристаллу и имеет характерный оптический спектр. Рис. 2.20 показывает энергетические уровни экситона с энергией основного состояния  $E_0 = 18$  мэВ.

Формально говоря, описываемые экситоны являются слабосвязанными электронно-дырочными парами, называемыми экситонами Ванье-Мотта. Сильносвязанные или тесносвязанные экситоны, называемые экситонами Френкеля, аналогичны долгоживущим возбужденным состояниям атомов или молекул. Они тоже подвижны и могут перемещаться посредством передачи возбуждения между соседними атомами или молекулами. Почти все экситоны, встречающиеся в полупроводниках и наноструктурах, относятся к типу экситонов Мотта-Ванье, так что в этой книге рассматриваются только они.

## Литература

- К. Boer, ed., *Semiconductor Physics*, Vols. 1 and 2, Wiley, New York, 2001  
 G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, San Diego, 1985  
 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., Wiley, New York, 1996  
 T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich and T. Lange, *Chem. Phys. Lett.* 172, 209 (1990)  
 C. P. Poole Jr. and H. A. Farach, «Chemical Bonding», in *Semiconductor Physics*, Vol. 1, ed. by K. Boer, Wiley, New York, 2001, Chapter 2  
 S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Springer, Berlin, 1998  
 P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 3rd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2001

## ГЛАВА 3.

# МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

### 3.1. Введение

Революция, происходящая в нанонауке, была инициирована несколькими сопутствующими достижениями в технологии. Одним из них была возможность получать все меньшие и меньшие структуры, другим – стало постоянное увеличение точности, с которой такие структуры можно изготавливать. Широко распространенный метод изготовления наноструктур – литография – использует для формирования заданных конфигураций на поверхности чувствительный к облучению слой. Другим хорошо отлаженным способом получения таких структур является молекулярно-лучевая эпитаксия, то есть выращивание одного кристаллического материала на поверхности другого. Кроме того, развиты разнообразные методы химического осаждения, а также стимуляция самосборки, т.е. спонтанного агрегирования молекулярных групп.

Непрерывное продвижение технологии с начала 70-х годов следовало закону Мура, согласно которому количество транзисторов на чипе динамической памяти удваивалось каждые полтора года. Это обеспечивало как постоянное улучшение эффективности взаимосвязей в схеме, так и неуклонное уменьшение ее размеров. Необходимость во все большей емкости запоминающих устройств и во все более быстром и широком распространении информации по сетям связи стала экономической подоплекой этой революции. Еще одним ключевым фактором, ответственным за нанотехнологическую революцию, явилось усовершенствование старых и создание новых инструментальных средств для определения параметров наноструктур. Многие такие системы пока весьма громоздки, дороги (стоимостью порядка миллиона долларов) и часто требуют для работы на них высококвалифицированных специалистов. Цель данной главы состоит в объяснении принципов действия некоторых приборов и методов и описании их возможностей.

В следующих параграфах будут описаны установки для определения положений атомов объеме и изучения наномасштабных структур на поверхности, а также различные спектроскопические приборы для изучения свойств наноструктур [см. R. Whan (1986)].

### 3.2. Структура

#### 3.2.1. Атомные структуры

Для понимания наноматериалов надо в первую очередь знать их атомарную структуру, то есть определить типы атомов, являющихся строительными блоками, и их взаимное расположение в пространстве. Большинство наноструктур имеет кристаллический характер, т.е. тысячи составляющих их атомов упорядочены

в систему, называемую кристаллической решеткой, как объяснялось в параграфе 2.1.2 Главы 2. Решетку можно описать, задав положения атомов в элементарной ячейке, так что всю решетку можно построить путем многократного повторения этой элементарной ячейки в пространстве. На рис. 2.1 показаны схемы элементарных ячеек для четырех кристаллических систем в двумерном случае. Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $\gamma$  для этих систем приведены в первых четырех строках Таблицы 3.1. Существует 17 возможных типов структур, называемых пространственными группами, что означает наличие 17-ти способов расположения атомов в двумерной элементарной ячейке. Их распределение по четырем кристаллическим системам показано в четвертом столбце таблицы. Наиболее важен случай самой плотной упаковки одинаковых атомов на поверхности, что соответствует гексагональной системе, показанной на рис. 2.4а.

В трехмерном случае ситуация — намного сложнее, некоторые частные случаи уже были рассмотрены в Главе 2. Здесь присутствуют три постоянные решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и три угла между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ( $\alpha$  между  $b$  и  $c$  и т.д.). В трех измерениях существует семь кристаллических систем с 230-ю пространственными группами, распределенными по системам как показано в столбце 4 Таблицы 3.1. Целью анализа кристаллической структуры является определение симметрии, пространственной группы, постоянных решетки и углов, а также определение положений атомов в элементарной ячейке.

**Таблица 3.1.** Кристаллические системы и количество связанных с ними пространственных групп в двух и трех измерениях\*

Размерность	Система	Параметры	Количество пространственных групп
2	Косоугольная	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ (или $a = b, \gamma \neq 90^\circ, 120^\circ$ )	2
2	Прямоугольная	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	7
2	Квадратная	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	3
2	Гексагональная	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	5
3	Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	2
3	Моноклиная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	13
3	орторомбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	59
3	Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	68
3	Тригональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ$	25
3	Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	27
3	Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	36

\*Всего существует 17 двумерных и 270 трехмерных групп.



Для нанокристаллов важны определенные частные случаи кристаллических структур, относящиеся к простой кубической (ПК), объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) элементарной ячейке, как показано на рис. 2.3. Другое важное структурное упорядочивание образуется при наложении плоских гексагональных слоев, обеспечивающих наибольшую плотность атомов в моноатомном слое, или наилучшую послойную упаковку идентичных сфер способами, показанными на рис. 2.4б. Если третий слой расположен непосредственно над первым, четвертый над вторым и т.д. в последовательности типа А-Б-А-Б-..., то получается гексагональная плотноупакованная структура (ГПУ). С другой стороны, если такое наложение происходит размещением третьего слоя в третьей позиции, а четвертого над первым и т.д. в последовательности А-Б-В-А-Б-В-А-..., то получается ГЦК структура, как объяснялось в Главе 2. Последний тип в нанокристаллах встречается более часто.

Некоторые свойства нанобъектов зависят от их кристаллической структуры, в то время как другие – такие как каталитическая активность и адсорбционные характеристики – от типа открытой поверхности. Эпитаксиальные пленки ГЦК или ГПУ кристаллов обычно растут с вышеуказанным двумерным плотноупакованным расположением атомов. Кристаллы с ГЦК решеткой, как правило, имеют ту же двумерную плотноупакованную структуру на открытых поверхностях.

### 3.2.2. Кристаллография

Для того чтобы определить структуру кристалла и установить положения атомов в решетке, вещество облучают пучком рентгеновских лучей, электронов или нейтронов и измеряют углы дифракции этого пучка. Мы будем рассматривать этот метод на примере рентгеновских лучей, но суть при использовании двух других источников облучения не меняется. Длина волны  $\lambda$  рентгеновского излучения, выраженная в нанометрах, зависит от их энергии  $E$  в килоэлектронвольтах (кэВ) следующим образом:

$$\lambda = \frac{1,240}{E} \text{ нм} \quad (3.1)$$

В одном из методов получения рентгенограммы – картины дифракции рентгеновских лучей – пучок направляют на образец под фиксированным углом, а сам кристалл вращают в большом диапазоне углов. Каждый обнаруженный рентгеновский сигнал соответствует когерентному отражению, от ряда плоскостей кристалла, для которых выполняется условие Брэгга-Вульфа:

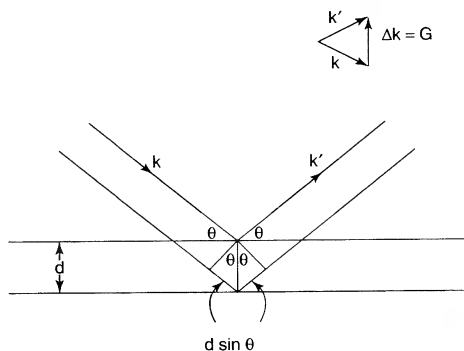
$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (3.2)$$

как показано на рис. 3.1, где  $d$  – расстояние между отражающими плоскостями,  $\theta$  – угол между пучком и плоскостью отражения,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, а  $n = 1, 2, 3, \dots$  – целое число, обычно имеющее значение 1. Каждая кристаллографическая плоскость обозначается тремя индексами  $h, k, l$ , и для

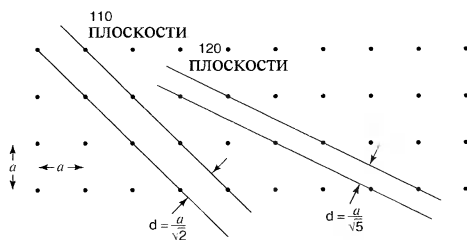
кубической решетки они являются отношениями отрезков, отсекаемых плоскостью на декартовых координатных осях  $x, y, z$ . Расстояние  $d$  между соседними кристаллографическими плоскостями с индексом  $(h k l)$  для простой кубической решетки с параметром решетки  $a$  выражается весьма просто:

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.3)$$

так что, чем больше индексы плоскости, тем больше брэгговский угол дифракции  $\theta$ . На рис. 3.2 показаны расстояния для плоскостей (110) и (120), где индекс  $l$  соответствует плоскостям, параллельным направлению оси  $z$ . Из соотношения (3.3) и рис. 3.2 ясно, что плоскости с большими индексами расположены ближе друг к другу, а согласно уравнению (3.2) брэгговский угол для них — больше. Яркости рефлексов от разных кристаллографических плоскостей также зависят от индексов  $(h k l)$ . Для некоторых плоскостей амплитуда отраженного луча равна нулю. Отношения яркостей помогают определить тип кристаллической решетки. На-



**Рис. 3.1.** Отражение рентгеновского пучка, падающего под углом  $\theta$  к двум параллельным плоскостям, разделенным расстоянием  $d$ . Показана разность длины путей  $2d\sin\theta$  при отражении от этих двух плоскостей.



**Рис. 3.2.** Для двумерной кубической решетки показаны пары плоскостей (110) и (120), перпендикулярных к поверхности, и расстояния  $d$  между ними.

пример, в одноатомной ОЦК решетке дифракционные пики наблюдаются только от таких плоскостей, для которых выполняется условие  $h + k + l = n$ , где  $n$  — четное число, а для ГЦК решетки — только от плоскостей, у которых либо все индексы четные, либо все — нечетные.

Для получения полной информации о кристаллической структуре рентгенограмма записывается при вращении образца относительно трех взаимно перпендикулярных осей. Это обеспечивает полноту информации по различным кристаллографическим плоскостям решетки. Следующим шагом анализа является обработка этих данных для выявления положений атомов в элементарной ячейке посредством математической операции, называемой преобразованием Фурье. Это преобразование позволяет определить, к какой именно пространственной группе из 230-ти принадлежит данный образец, а также параметры решетки  $a, b, c$  и углы  $\alpha, \beta, \gamma$  между ними. Кроме того, могут быть вычислены и положения атомов в элементарной ячейке.

В качестве примера определения структуры посредством дифракции рентгеновских лучей рассмотрим рентгенограмму нанокристаллического нитрида титана, полученного путем химического осаждения из газовой фазы, с распределением размеров зерен, показанным на рис. 3.3. Результат рентгеновского дифракционного сканирования показан на рис. 3.4, линии помечены индексами соответствующих им кристаллографических плоскостей. Тот факт, что все линии имеют либо все четные, либо все нечетные индексы, позволяет определить тип решетки как ГЦК. Из этих данных видно, что TiN кристаллизуется в ГЦК решетку типа NaCl, отсюда также можно получить значение постоянной решетки  $a = 0,42417$  нм.

Ширина брэгговских пиков на угловой зависимости амплитуды, представленной на рис. 3.4, содержит информацию о среднем размере зерна в образце TiN. Так как ширина пиков определяется не только размером зерна, но и внутренними напряжениями, инструментальным уширением линий и др., то для корректного извлечения из рентгеноструктурных данных размеров зерен необходимо учесть инструментальное уширение и вычесть вклад внутренних напряжений. В предположении сферичности зерен, их диаметр  $D$  зависит от объема  $V$  как

$$D = \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

Разные способы коррекции данных о ширине линий дают величину среднего размера зерна между 10 и 12 нм, что несколько больше, чем результат, представленный на рис. 3.3, полученный путем просвечивающей электронной микроскопии. Таким образом, рентгеновская дифракция позволяет оценить средний

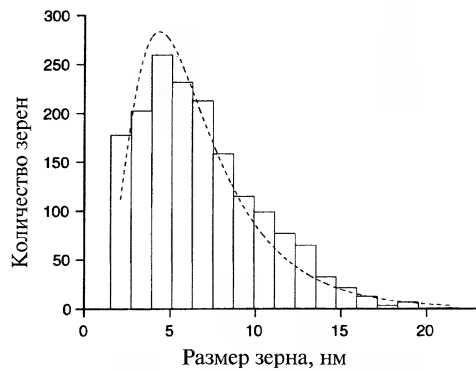


Рис. 3.3. Гистограмма распределения размеров зерен нанокристаллического TiN по результатам просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Параметры логарифмически-нормальной аппроксимирующей штриховой линии  $D_0 = 5,8$  нм,  $\sigma = 1,71$  нм.

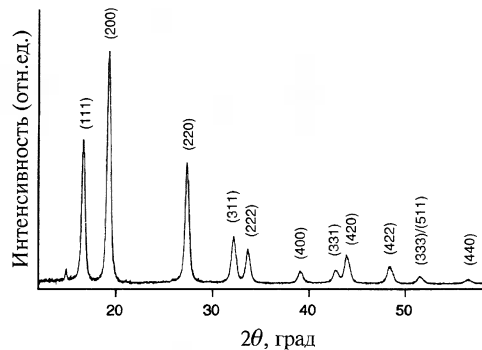


Рис. 3.4. Данные рентгеновской дифракции на нанокристаллическом TiN с размером зерна, показанным на рис. 3.3. Облучение производилось линией  $K_\alpha$  молибдена с длиной волны  $\lambda = 0,07093$  нм. Рентгеновские линии помечены соответствующими им индексами кристаллографических плоскостей ( $hkl$ ). Отметим, что эти индексы либо все четные, либо все нечетные, как и ожидалось для ГЦК структуры. Неотмеченная слабая линия при  $2\theta = 15^\circ$  возникла из-за неидентифицированной примеси.

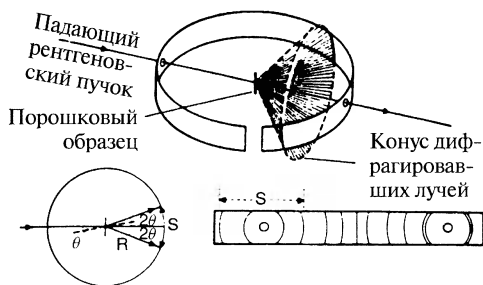


Рис. 3.5. Метод Дебая-Шеррера дифракции на порошке. Показана схема установки (вверху), траектория рентгеновского пучка для брэгговского угла  $\theta$  (внизу слева) и изображения дифракционных колец на фотопленке от конически расходящегося пучка (внизу справа).

удовлетворяет условию Брэгга-Вульфа, и попадает на полосу фотопленки, расположенную по дуге окружности. Из рисунка видно, что брэгговский угол  $\theta = S/4R$ , где  $S$  – расстояние между двумя соответствующими рефлексами на пленке, а  $R$  – радиус окружности, образуемой пленкой. Таким образом можно получить все брэгговские углы за одно облучение рентгеновским пучком. Метод Дебая часто используют для идентификации образцов. Для облегчения процесса идентификации дебаеграммы более 20000 веществ находятся в общедоступной базе данных. Этот метод часто использовался для распознавания структуры наночастиц, полученных в порошке.

Рентгеновская кристаллография помогает изучать ряд изоморфных кристаллов, то есть кристаллов с одной и той же структурой, но разными постоянными решетки, такие как серии твердых растворов  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$  или  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , где  $x$  может принимать значения от 0 до 1. Для этих кубических кристаллов постоянная решетки  $a$  зависит от  $x$ , так как атом индия больше галлия, а атом сурьмы больше мышьяка, как можно увидеть в Таблице В.1. В этом случае закон Вегарда (уравнение (2.8)) из параграфа 2.1.4 является хорошей аппроксимацией для оценки величины  $a$  по известному  $x$ , или  $x$  при известном  $a$ .

### 3.2.3. Определение размеров частиц

В предыдущем параграфе обсуждалась методика определения размеров зерна поликристаллического материала с помощью рентгеновской дифракции. Эти зерна могут иметь размеры от типичных для наночастиц до много больших частиц микронных масштабов, тесно связанных в поликристаллический материал. Это – объемный, или кластеризованный, предельный случай. Противоположный предельный случай – это зерна или наночастицы, находящиеся в некоем субстрате,

размер зерна, но для определения действительного распределения размеров зерен необходим электронный микроскоп.

Другой подход к определению углов дифракции, удовлетворяющих условию Брэгга-Вульфа, состоит в использовании порошка и называется методом Дебая. Схема метода показана на рис. 3.5. Монохроматический рентгеновский луч падает на образец порошка, обычно находящийся в тонкостенной стеклянной колбе. Колбу иногда вращают для лучшего сглаживания дифракционной картины. Конически расходящийся пучок лучей образуется для каждого угла  $2\theta$ , при котором  $\theta$

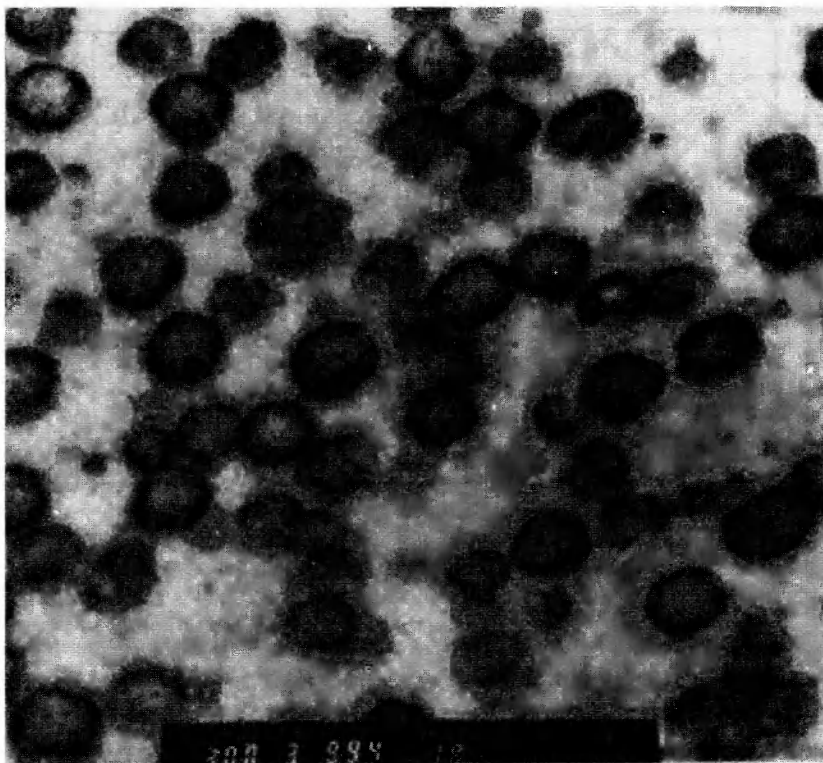


Рис. 3.6. Микрофотография полианилиновых наночастиц в полимерной матрице, сделанная на просвечивающем электронном микроскопе.

так что расстояния между ними больше их характерных размеров. Полезно знать, как можно измерять размеры или диапазоны размеров таких диспергированных частиц.

Самый прямой способ определения размеров микронных частиц — это посмотреть на них в микроскоп. Для наночастиц эту функцию выполняет просвечивающий электронный микроскоп, обсуждаемый в параграфе 3.3.1. На рис. 3.6 показана микрофотография частиц полианилина с диаметром около 100 нм, диспергированных в полимерной матрице, сделанная на таком микроскопе.

Другой способ определения размеров частиц заключается в изучении рассеяния на них света. Рассеяние зависит от соотношения размеров частиц  $d$  и длины волны падающего света  $\lambda$ , а также от его поляризации. Например, рассеяние белого света с длинами волн в диапазоне от 400 нм (синего) до 750 нм (красного) на молекулах азота и кислорода с размерами 0,11 и 0,12 нм соответственно объясняет, почему днем небо кажется голубым, а солнце на рассвете и закате — красным.

При определении размеров частиц используется монохроматический (с одной длиной волны) лазерный луч, который рассеивается на определенный угол

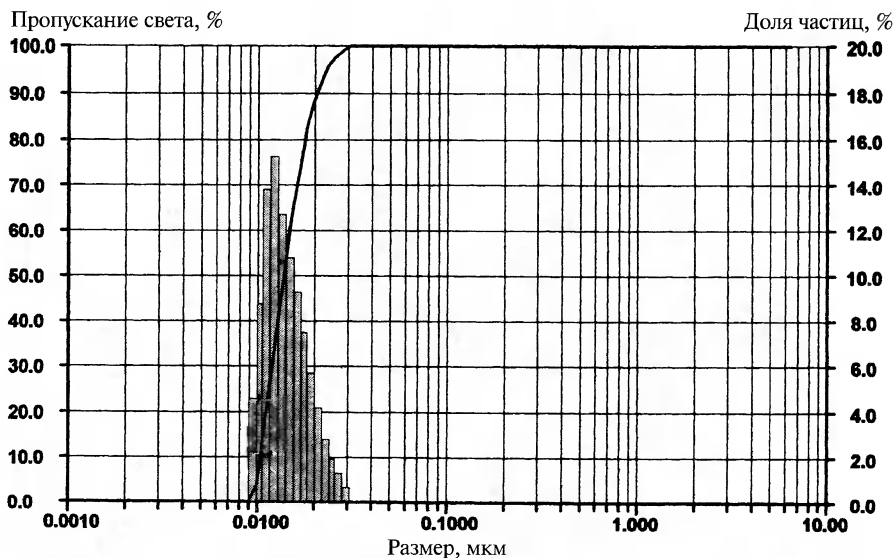


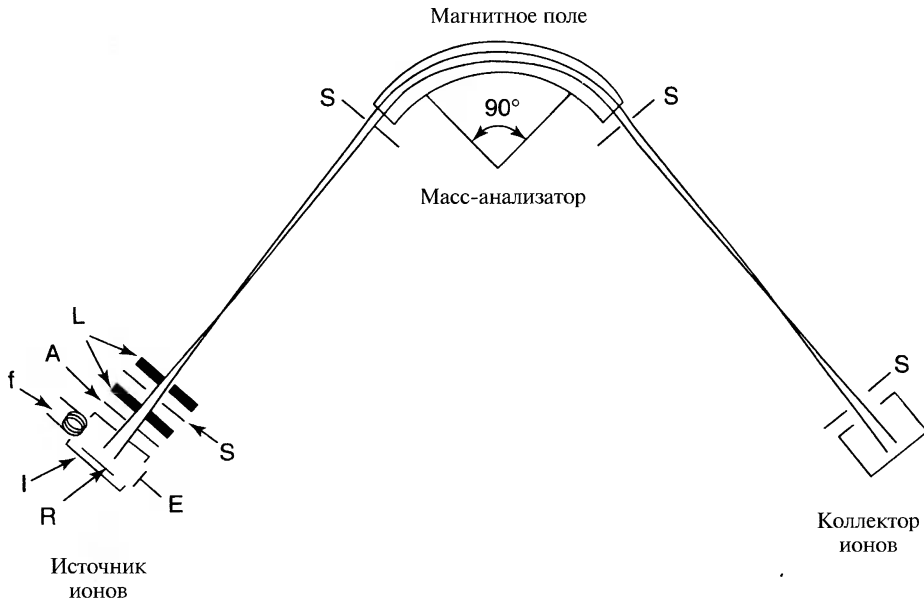
Рис. 3.7. Измерения распределения размеров частиц проводящего полимера, диспергированного в органической жидкости, при освещении лазерным лучом. Размеры лежат в диапазоне от 9 до 30 нм с максимумом при 12 нм.

(обычно  $90^\circ$ ) при параллельной и перпендикулярной поляризации. Измерение интенсивностей рассеяния дает размер частиц, их концентрацию и показатель преломления. Для интерпретации данных о рассеянии на частицах с размерами  $d < 0,1\lambda$ , что имеет место при рассеянии видимого света наночастицами, используется теория Рэля. Пример определения размеров наночастиц органической суспензии с размерами от 9 до 30 нм и максимумом при 12 нм методом рассеяния лазерного луча показан на рис. 3.7. Метод применим к наночастицам с размерами более 2 нм. Для меньших частиц следует использовать другие методы.

Частицы с размерами менее 2 нм удобно измерять масс-спектрометром. Схема типичного газового масс-спектрометра показана на рис. 3.8. Наночастицы ионизируют бомбардировкой электронами, испускаемыми разогретым катодом (f) в ионизационной камере (I). Эти положительные ионы ускоряются разностью потенциалов  $V$  между выталкивающей (R) и ускоряющей (A) пластинами, затем фокусируются системой линз L, диафрагируются щелью S и затем поступают в масс-анализатор. Магнитное поле  $B$  анализатора, ориентированное перпендикулярно плоскости рисунка, действует на частицы с силой  $F = qvB$ , которая искривляет пучок на  $90^\circ$  с радиусом  $r$ , после чего он попадает на коллектор ионов. Отношение массы частицы  $m$  к ее заряду  $q$  дается выражением

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (3.4)$$

В каждой конкретной установке радиус кривизны  $r$  обычно фиксирован, так что для фокусировки на детекторе ионов разных масс изменяют либо магнитное поле



**Рис. 3.8.** Схема масс-спектрометра, использующего  $90^\circ$  магнитный масс-анализатор. Показаны детали источника ионов: А – ускоряющая пластина, или экстрактор, Е – электронная ловушка, f – нить накаливания, I – ионизационная камера, L – фокусирующие линзы, R – отражатель частиц, S – щели. Магнитное поле в масс-анализаторе перпендикулярно плоскости рисунка.

$V$ , либо ускоряющее напряжение  $V$ . Заряд наноразмерных ионов обычно известен, так что практически определяется их масса. Так как материал наночастиц также известен, то определена и их плотность  $\rho = m/V$ , а, следовательно, линейный размер можно оценить как кубический корень из объема:  $d = V^{1/3} = (m/\rho)^{1/3}$ .

Описанный масс-спектрометр использует стандартную конфигурацию магнитного поля масс-анализатора. Современные масс-спектрометры могут иметь другие конфигурации поля, например квадрупольную, или масс-спектрометр на основе измерения времени пролета, у которого каждый ион получает одинаковую кинетическую энергию  $mv^2/2$  во время ускорения в ионизационной камере, так что более легкие ионы движутся быстрее и достигают детектора раньше, чем более тяжелые ионы, обеспечивая таким способом разрешение по массе.

На рис. 3.9 показан такой время-пролетный масс-спектр для сажи, полученной лазерным испарением мишени, состоящей из лантана и углерода. Верхний масс-спектр (а) на рисунке, полученный на первоначальном неочищенном экстракте сажи, содержит линии нескольких фуллеренов:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  и  $LaC_{82}$ . Последний соответствует эндоэдрическому фуллерену, а именно:  $C_{84}$  с атомом лантана внутри. Второй (б) и третий (в) масс-спектры получены на последовательных стадиях выделения  $LaC_{82}$  из смеси других фуллеренов методом, называемым высокопроизводительной жидкостной хроматографией.

## 3.2.4. Структура поверхности

Для получения кристаллографической информации о приповерхностных слоях материала используется методика дифракции низкоэнергетических электронов. Так как электроны малых энергий (10-100 эВ) проникают в образец лишь очень

неглубоко, дифракционная картина отражает положение атомов в поверхностном слое. Если в образовании дифракционной картины участвуют и другие слои атомов, вклад глубже лежащих слоев имеет меньшую интенсивность. Электронный пучок ведет себя как волна и отражается от кристаллографических плоскостей аналогично рентгеновскому пучку. Его длина волны  $\lambda$ , называемая длиной волны де Бройля, зависит от энергии  $E$ , выраженной в электронвольтах, следующим образом:

$$\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{E}} \quad (3.6)$$

что отличается от уравнения (3.1) для рентгеновских лучей. Так, электрон с энергией 25.2 эВ имеет длину волны де Бройля  $\lambda$ , равную длине связи Ga – As в арсениде галлия ( $3^{1/2}a/4 = 0,2442$  нм), где постоянная решетки  $a = 0,565$  нм. Видно, что электроны низких энергий хорошо подходят для дифракционных методов измерения. Другим способом определения постоянной решетки приповерхностного слоя является дифракция высокоэнергетических электронов под скользящими углами, при которых проникновение луча под поверхность минимально. Когда  $\theta$  в условии Брэгга-Вульфа мал,  $\lambda$  так же должна быть малой, а энергия  $E$ , в соответствии с (3.6), – большой, отсюда и необходимость в высокоэнергетических электронах при дифракции под малыми углами.

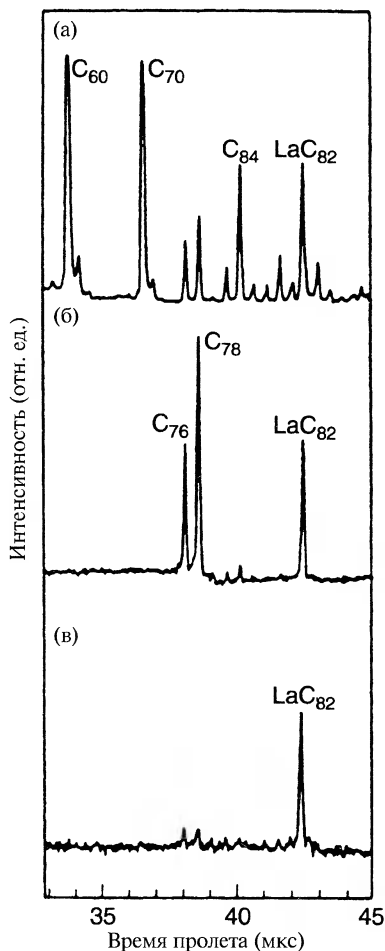


Рис. 3.9. Время-пролетный масс-спектр сажи, образованной при лазерном испарении лантано-углеродной мишени, демонстрирующий наличие фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  и  $LaC_{82}$ . Спектры относятся к первоначальному экстракту сажи (а), фракции, выделенной на хроматографической колонке (б), второй фракции, полученной из первой после разделения в другой колонке с целью выделения эндоэдресического фуллерена  $LaC_{82}$  (в).



### 3.3. Микроскопия

#### 3.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Электронный пучок можно использовать не только для получения кристаллографической информации о поверхности наночастицы, но и для создания изображения поверхности. Такую роль он и играет в электронном микроскопе. Далее будет обсуждаться несколько способов использования электронных пучков для получения изображений с использованием разного типа электронных микроскопов.

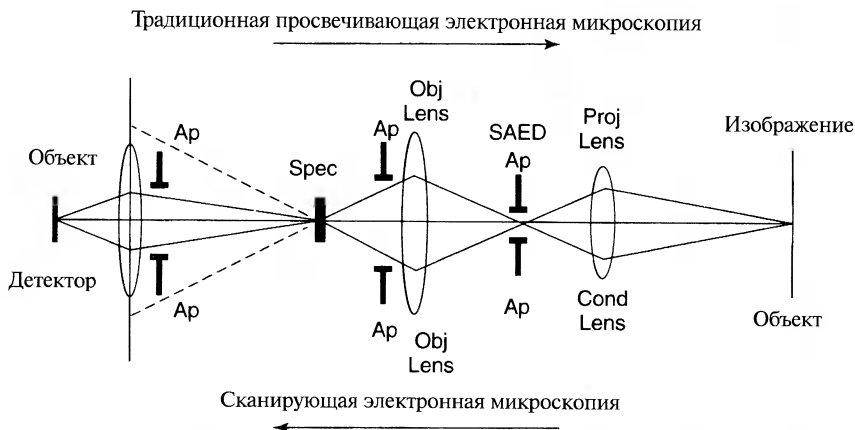
В просвечивающем электронном микроскопе электроны из некоторого источника, например, электронной пушки, попадают на образец, рассеиваются при прохождении сквозь него, фокусируются объективной линзой, проходят через увеличительную (проекторную) линзу и, наконец, создают искомое изображение. Эту последовательность можно увидеть на рис. 3.10 при рассмотрении слева направо. Длина волны электронов в падающем пучке выражается формулой (3.6), которую удобнее использовать в виде

$$\lambda = \frac{0,0388}{\sqrt{V}} \text{ нм}, \quad (3.7)$$

где энергия, полученная электронами,  $E = eV$ , а  $V$  – ускоряющее напряжение, выраженное в киловольтах. Если присутствуют удаленные друг от друга тяжелые атомы, то они дают основной вклад в рассеяние со средним углом рассеяния  $\theta$ , выражающемся как  $\theta \sim \lambda/d$ , где  $d$  – средний диаметр таких атомов. Для ускоряющего напряжения 100 кВ и среднего диаметра атомов 0,15 нм получаем  $\theta \sim 0,026$  радиана, или  $1,5^\circ$ . Изображение формируется вследствие того, что разные атомы рассеивают и поглощают быстрые электроны с разной эффективностью. Когда отдельные атомы тяжелых элементов находятся на расстоянии, большем нескольких параметров решетки, их можно в некоторых случаях разрешить этой методикой.

Электроны гораздо сильнее взаимодействуют с веществом, чем рентгеновские лучи или нейтроны со сравнимой энергией или длиной волны. Для обычного упругого рассеяния электронов с энергией  $\sim 100$  кэВ среднее расстояние, проходимое электроном между двумя актами рассеяния в веществе, называемое длиной свободного пробега, составляет от нескольких десятков нанометров для легких атомов до десятков, или, возможно, сотен нанометров для тяжелых атомов. Лучшие результаты электронная микроскопия дает для пленок с толщиной, сравнимой с длиной свободного пробега. Существенно более тонкие пленки рассеивают слишком мало для получения полезных изображений, в то время как в более толстых пленках преобладает многократное рассеяние, размывающее изображение и делающее его трудно интерпретируемым.

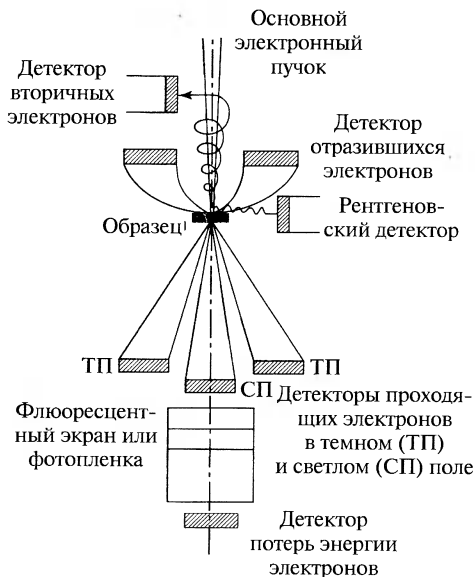
На просвечивающем электронном микроскопе можно получать изображения и с помощью электронной дифракции от ограниченной области (SAED),



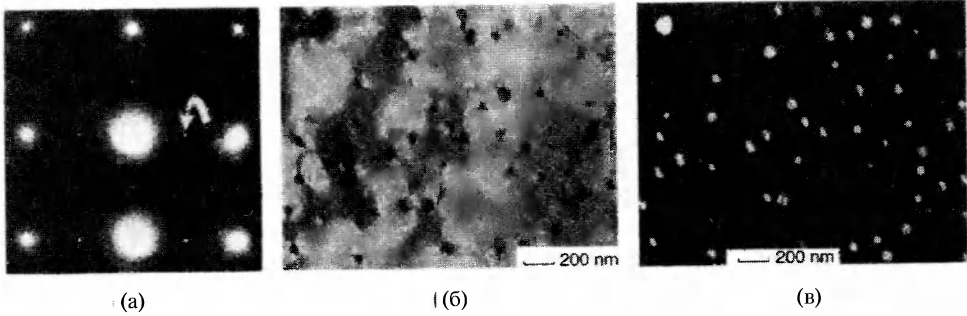
**Рис. 3.10.** Схема прохождения лучей в традиционной просвечивающей электронной микроскопии (путь сверху) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (путь снизу). Показаны положения апертур при дифракции электронов от ограниченной области образца (SAED) (Ap) и образца (Spec), а также объективной (Obj) и проекторной (Proj), или конденсорной (Cond), линз.

помещая апертуру в пучок между объективной и проекторной линзами, показанными на рис. 3.10. Основная часть электронного пучка, прошедшего через образец, состоит из электронов, вообще не претерпевших рассеяния. В этом пучке также присутствуют электроны, потерявшие часть энергии из-за неупругого рассеяния без изменения направления полета, и электроны, отраженные от различных кристаллографических плоскостей  $(h k l)$ .

Для получения того, что называется изображением на светлом поле, апертура вводится так, чтобы проходил только основной не отклоненный пучок, как показано на рис. 3.11. Изображение на светлом поле наблюдается на детекторе или экране. Детали изображения в темном поле зависят от конкретного луча (конкретной  $(h k l)$  плоскости), выбранного для получения изображения. На рис. 3.11 показаны положения апертур светлого и темного поля. Для иллюстрации этой техники получения изображений на рис. 3.12 приведены изображения сплава железа с аустенитной ГЦК



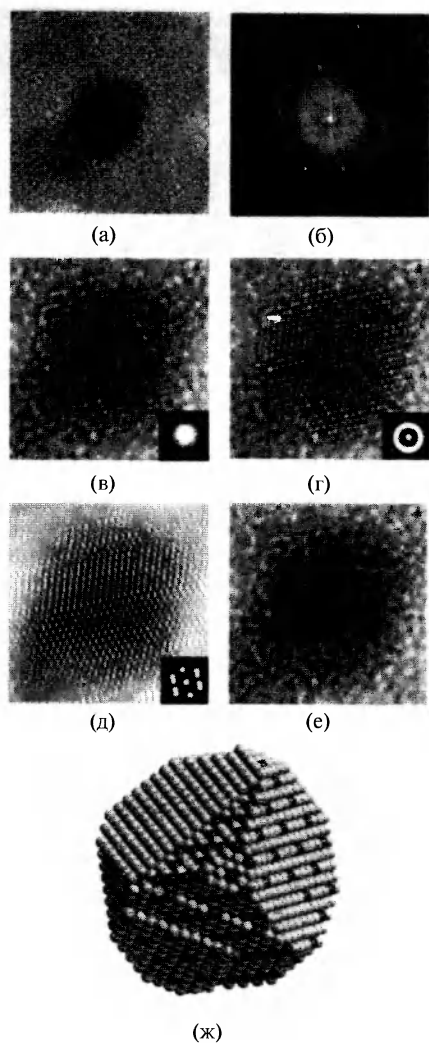
**Рис. 3.11.** Расположение детекторов сигнала в колонне электронного микроскопа.



**Рис. 3.12.** Снимки  $\gamma'$ -преципитатов  $\text{Ni}_2(\text{Ti,Al})$  диаметром 2-3 нм в суперсплаве на основе железа, полученные на просвечивающем электронном микроскопе: (а) – в зоне дифракции от [100] ГЦК наблюдаются большие яркие пятна от суперсплава и слабые точки от преципитатов, (б) – снимок в светлом поле, показывающий поля упругих напряжений размером около 25 нм вокруг едва видимых частиц  $\gamma'$ -фазы, (в) – снимок в темном поле, полученный с дополнительной апертурой методом электронной дифракции от ограниченной области образца (SAED), пропускающей дифракционные лучи от  $\gamma'$ -частиц, отмеченные на (а) стрелкой. На последнем изображении ясно видны  $\gamma'$ -преципитаты.

структурой, содержащей 2-3 нанометровые  $\gamma'$ -преципитаты  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$  с ГЦК структурой. Дифракционная картина на рис. 3.12а, полученная без применения фильтров, состоит из больших ярких рефлексов от сплава и очень маленьких тусклых рефлексов от  $\gamma'$ -наночастиц. На изображении в светлом поле, показанном на рис. 3.12б,  $\gamma'$ -частицы едва видны, но созданные ими поля упругих напряжений размерами около 25 нм видны отчетливо. Если для электронной дифракции от ограниченной области выбрать апертуру так, чтобы проходил только луч, указанный на рис. 3.12а стрелкой, то на получившемся изображении темного поля, представленном на рис. 3.12в, хорошо видны положения  $\gamma'$ -преципитатов.

Для увеличения количества информации, получаемой из снимка, и изучения деталей, интенсивность которых близка к шуму, можно использовать специальные приемы обработки изображений. Если провести обработку изображения высокоэффективным методом быстрого преобразования Фурье, можно получить информацию, аналогичную результату такого преобразования обычной дифракционной картины. Пример преимущества обработки изображений показан на ряде изображений наночастицы Ni в  $\text{SiO}_2$  субстрате на рис. 3.13. На рис. 3.13а показано оригинальное изображение, на 3.13б – результат быстрого преобразования Фурье предыдущего снимка, напоминающий дифракционную картину, на рис. 3.13в–3.13д – последовательные стадии обработки изображения, а на 3.13е – изображение субстрата, полученное вычитанием изображения частицы. Наконец, на рис. 3.13ж показана реконструкция наночастицы на основе полученных данных.



**Рис. 3.13.** Обработка изображения частиц Ni на SiO<sub>2</sub> субстрате с просвечивающего электронного микроскопа. (а) – первоначальное изображение, (б) – пространственное быстрое преобразование Фурье снимка (а), (в) – изображение, полученное с апертурным фильтром, показанным на врезке, (г) – дальнейшая обработка изображения с другим апертурным фильтром, показанным на врезке, (д) – окончательное изображение, (е) – изображение SiO<sub>2</sub> субстрата, полученное вычитанием изображения частицы, (ж) – модель наночастицы, воссозданная на основе полученных данных.

Кроме прошедших насквозь и продифрагировавших электронов в пучке присутствуют и электроны, испытавшие в образце неупругие соударения и потерявшие энергию, потраченную на создание возбуждений в образце. Это может произойти при возбуждении колебаний атомов, находившихся около траектории пролета электрона, и, следовательно, возбуждении фононов, распространяющихся по кристаллу. Если образец металлический, электрон может испытать неупругое рассеяние из-за возбуждения плазмона, то есть коллективного возбуждения в электронном газе в зоне проводимости. Третьим очень важным источником неупругого рассеяния служит генерация одноэлектронных возбуждений атомов. Этот процесс может затрагивать внутренние электронные оболочки атомов, например, может произойти переборс электрона с  $K$  ( $n = 1$ ) или  $L$  ( $n = 2$ ) уровня на более высокий квантовый уровень атома, в зону проводимости или вообще выбивание этого электрона из образца (ионизация). Меньшие потери энергии могут произойти при переборсе электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Такое возбуждение может релаксировать посредством перехода электрона в основное состояние с испусканием света. Характеристики этого вторичного излучения часто могут дать полезную информацию об образце. Этот тип переходов используется во многих разделах электронной спектроскопии. Данную методику можно использовать для исследования поверхности, так как глубина проникновения электронов в образец мала.

### 3.3.2. Ионно-полевая микроскопия

Другая техника, дающая разрешение, приближающееся к межатомным расстояниям, это ионно-полевая микроскопия. В ионно-полевом микроскопе на металлическую иглу с острым кончиком, находящуюся в камере с высоким вакуумом, подается положительный потенциал. И электрическое поле, и его градиент вблизи острия весьма велики, так что остаточные молекулы газа при приближении к нему ионизируются, передавая электроны игле, а сами заряжаясь положительно. Эти газообразные катионы отталкиваются иглой и летят от нее вдоль линий электростатического поля на расположенную вблизи фотопластинку, на которой при соударениях создаются засвеченные точки. Каждая точка на пластинке соответствует атому на кончике зонда, так что распределение точек на фотопластинке представляет собой сильно увеличенное изображение распределения атомов на вершине иглы. На рис. 3.14 показан ионно-полевой микроснимок вольфрамовой иглы, на рис. 3.15 – стереографическая проекция кубического кристалла с ориентацией, соответствующей микроснимку рис. 3.14. "Международные таблицы кристаллографии" под редакцией Т. Хана (Хан 1996) содержат стереографические проекции для разных точечных групп и классов кристаллов.

### 3.3.3. Сканирующая микроскопия

Эффективным способом получения изображения поверхности образца является сканирование поверхности электронным пучком с образованием раstra аналогично тому, как электронная пушка сканирует экран в телевизоре. Информация

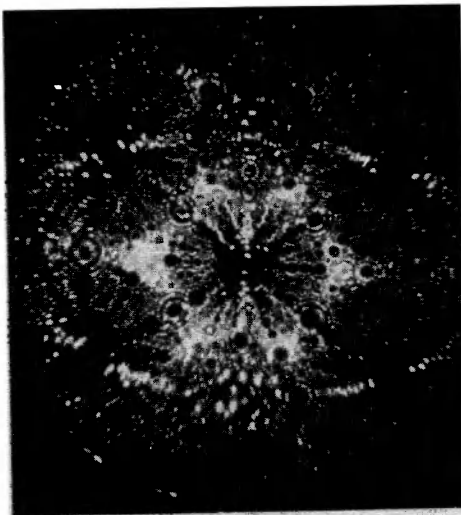


Рис. 3.14. Ионно-полевой микроснимок кончика вольфрамовой иглы (Т.Дж. Годфри), расшифрованный с помощью стереографической проекции на рис. 3.15

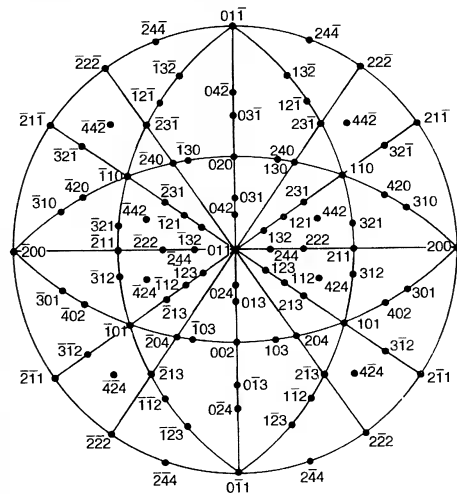
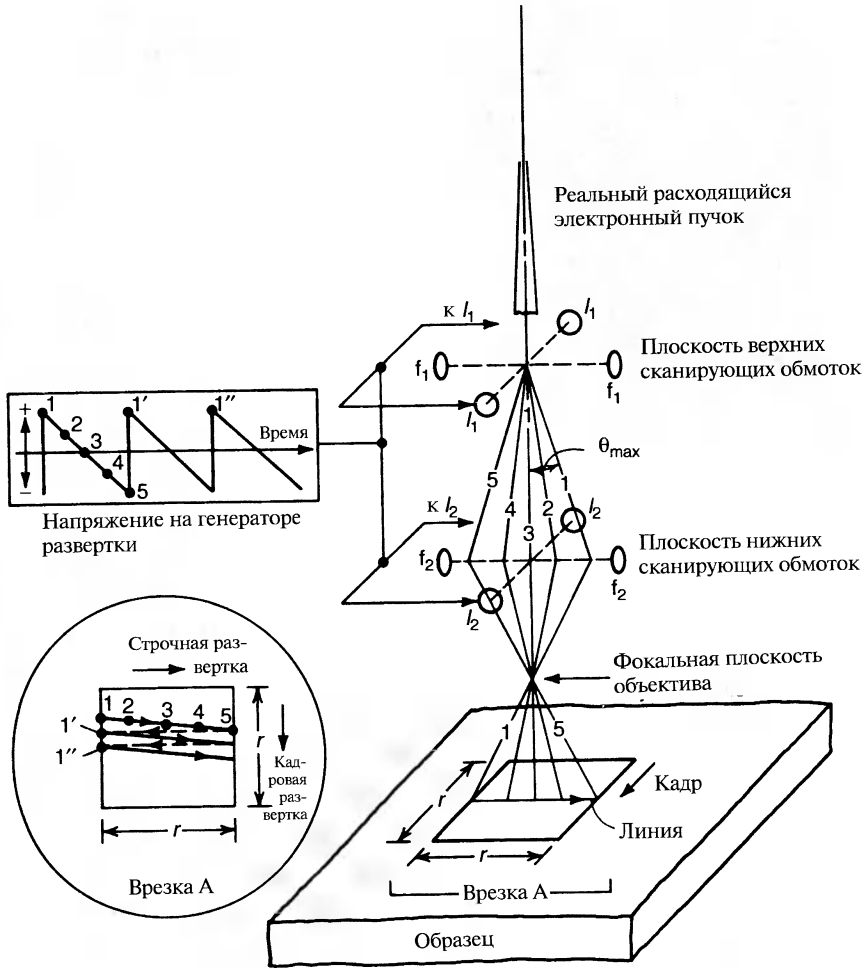


Рис. 3.15. Стереографическая проекция кубического кристалла в направлении  $[011]$ , соответствующая снимку вольфрама в ионно-полевом микроскопе на рис. 3.14

о поверхности может быть получена и с помощью сканирующего твердотельного зонда, траектория которого проходит по отдельным областям поверхности, вызывающим особый интерес. Сканирование может также выполняться зондом, измеряющим ток, который создается электронами, туннелирующими между поверхностью образца и кончиком зонда, или зондом, измеряющим силу взаимодействия между поверхностью и кончиком иглы. Далее будут по очереди описаны установки, предназначенные для каждого из этих трех методов: сканирующий просвечивающий электронный микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп (STM) и атомно-силовой микроскоп (AFM).

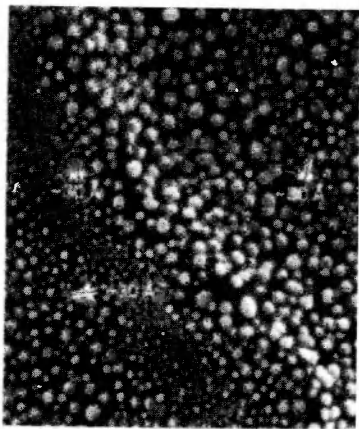
Как уже упоминалось ранее, электронная оптика сканирующего электронного микроскопа аналогична показанной на рис. 3.10 для обычного просвечивающего электронного микроскопа за исключением того, что при просвечивании электроны летят слева направо, а при сканировании – справа налево на показанной схеме установки. О работе электронного микроскопа уже было рассказано довольно подробно, так что опишем только отклоняющую систему сканирующего электронного микроскопа, показанную на рис. 3.16. Отклонение осуществляется магнитным полем, создаваемым электрическим током в катушках, по тому же принципу, что и в большинстве обычных телевизионных приемников. Магнитное поле, создаваемое катушкой, пропорционально приложенному к ней напряжению  $V$ . На верхней врезке в левой части рис. 3.16 показано пилообразное напряжение, подаваемое на пары катушек  $I_1, I_1$  и  $I_2, I_2$ . Магнитное поле катушек создает силу, отклоняющую электронный пучок слева направо по направлению, указанному линией на образце. Переменные магнитные поля катушек  $f_1, f_1$  и  $f_2, f_2$  вызывают меньшие отклонения (от точки  $1$  к  $1'$  и далее к  $1''$ ), показанные на врезке А. Таким образом, электронный пучок все время перемещается по образцу слева направо и обратно постепенно смещаясь вниз и образуя растр, со временем покрывающий всю площадь кадра  $r \times r$ . На рис. 3.17 показаны золотые частицы размером 3 нм на углеродной подложке, сфотографированные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Сканирующий туннельный микроскоп в качестве зонда использует иглу с исключительно тонким кончиком. Этот кончик подключают к положительному полюсу источника напряжения и приближают к изучаемой поверхности на расстояние порядка 1 нм. Электроны, принадлежащие конкретным атомам на поверхности образца, притягиваются положительно заряженным кончиком и перепрыгивают (туннелируют) на него, образуя тем самым слабый электрический ток. Зонд перемещается по поверхности образца для получения растра так же, как и электронный луч в предыдущем случае. Обычно используется либо перемещение на постоянной высоте, либо так, чтобы постоянным был туннельный ток, как показано на рис. 3.18. В режиме постоянного тока цепь обратной связи поддерживает постоянное расстояние между зондом и поверхностью, а изучаемым сигналом является вертикальное смещение зонда. Такой режим работы поддерживает туннельный барьер при движении вдоль поверхности одним и тем же. В режиме постоянной высоты расстояние от зонда до поверхности все время ме-

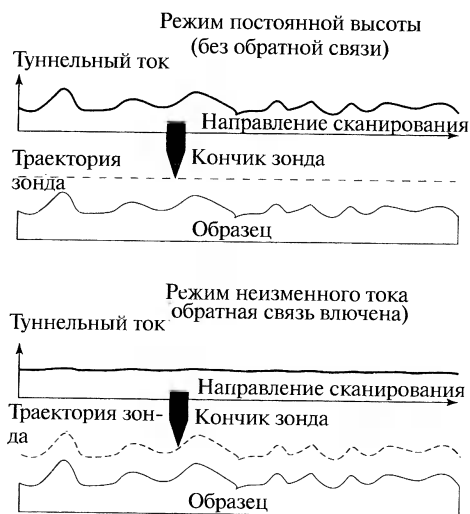


**Рис. 3.16.** Двойная отклоняющая система сканирующего электронного микроскопа. Верхние катушки  $l_1 - l_1$  отклоняют луч на угол  $\theta$ , нижние катушки  $l_2 - l_2$  отклоняют его назад на угол  $2\theta$ , так что электроны последовательно попадают на образец вдоль показанной линии. На врезке слева сверху приведено пилообразное напряжение, задающее ток в сканирующих катушках  $l_1$ . На нижней левой врезке показана последовательность точек образца, соответствующая различным траекториям 1, 2, 3, 4, 5 электронного пучка, идущего вниз по оси микроскопа. Сканирующие катушки  $f_1 - f_1$  и  $f_2 - f_2$  обеспечивают смещение луча по последовательности точек 1 - 1' - 1'', показанных на нижней врезке.

няется, что отражается в изменениях измеряемого туннельного тока в процессе сканирования. Цепь обратной связи используется для установки первоначальной высоты над поверхностью, а затем отключается. Сканирующий зонд показывает картину распределения атомов на поверхности.



**Рис. 3.17.** Микроснимок частиц золота диаметром 3 нм (30 Å) на углеродной подложке, полученный на сканирующем электронном микроскопе.



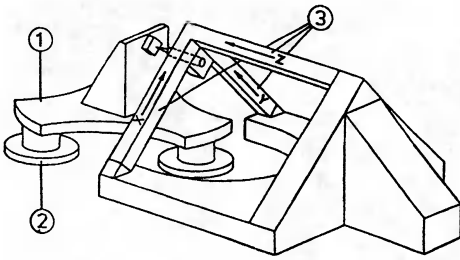
**Рис. 3.18.** Режимы постоянной высоты (вверху) и неизменного тока (внизу) сканирующего туннельного микроскопа.

Основную роль играют силы отталкивания электронных оболочек атомов зонда и поверхности, и в "бесконтактном" режиме, когда зонд находится на большем расстоянии и доминируют силы Ван дер Ваальса. Как и в случае STM, используется пьезоэлектрический сканнер. Вертикальное перемещение зонда в процессе сканирования может контролироваться по изменению интерференционной картины, создаваемой пучком света, направляемым по оптоволокну, как показано в верхней части рисунка, либо по отражению лазерного луча, как показано на

В STM-микроскопе часто используется пьезоэлектрический трехточечный сканнер. Его первоначальная конструкция, созданная Биннигом и Рорером, показана на рис. 3.19. Пьезоэлектрик — это материал, в котором приложенное электрическое напряжение вызывает механическую деформацию, и наоборот. Напряжение, прикладываемое к пьезоактуатору, вызывает перемещение сканирующего зонда (или образца) с нанометровыми приращениями вдоль направлений  $x$ ,  $y$  или  $z$ , показанных на стойках (3) сканнера. Первоначальная юстировка осуществляется после установки образца с помощью шагового двигателя и микрометрических винтов. Туннельный ток, изменяющийся от ширины зазора между зондом и образцом экспоненциально, зависит от состояния поверхности и кончика зонда.

Третьим широко используемым методом для изучения поверхности наноструктур является атомно-силовая микроскопия. На рис. 3.20 показана конструкция типичного атомно-силового микроскопа (AFM). Фундаментальное различие между STM и AFM состоит в том, что первый измеряет туннельный ток между зондом и поверхностью, а второй — силу взаимодействия между ними. AFM так же, как и STM, имеет два режима работы. AFM может работать в контактном режиме с поверхностью, при котором ос-



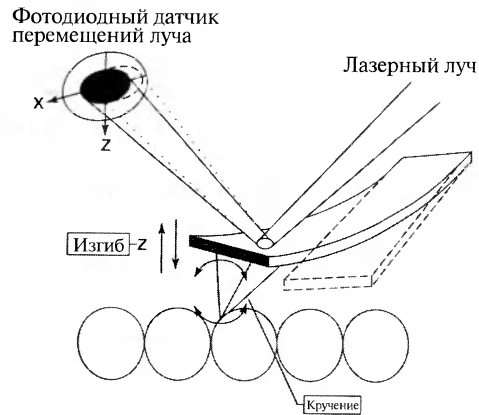
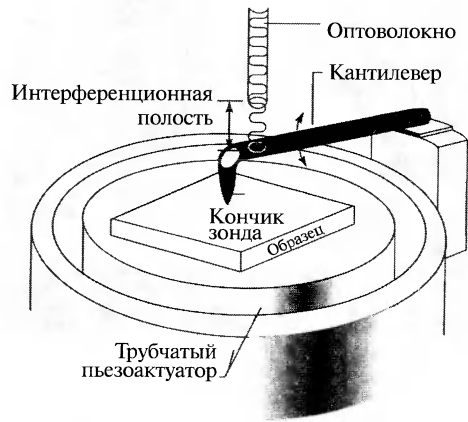


**Рис. 3.19.** Сканирующий механизм туннельного микроскопа. Показаны пьезоэлектрическое основание (1), три ножки основания (2) и пьезоэлектрический сканнер на треноге (3), удерживающий зонд, направленный к образцу.

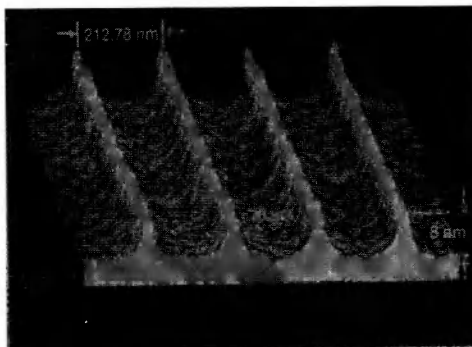
увеличенном виде кончика зонда в нижней части рисунка. AFM чувствителен к вертикальной компоненте поверхностных сил. Близкая к описанным, но более гибкая мода AFM называется латерально-силовой микроскопией (FFM) и реагирует на боковые силы трения между зондом и сканируемой поверхностью. При этом одновременно может быть измерена и нормальная, и касательная составляющая силы воздействия поверхности на зонд.

Все три описанных сканирующих микроскопа предоставляют информацию о топографии и дефектах структуры поверхности с разрешением, близким к атомному. На рис. 3.21 показано трехмерное представление AFM-изображения наноструктуры, образованной атомами хрома на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Образец был изготовлен методом

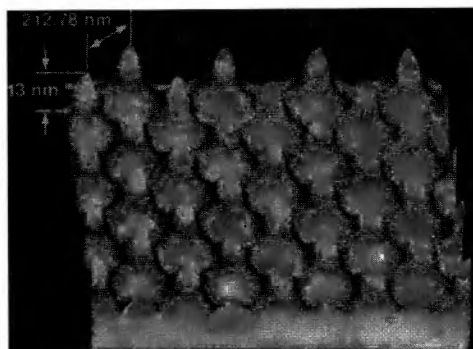
лазерного напыления атомов хрома в присутствии гауссовой стоячей волны на поверхности, что привело к наблюдаемой упорядоченной последовательности пиков и долин на поверхности. Когда осаждение хрома сфокусированным лазерным лучом производилось при наличии двух перпендикулярных друг другу плоских волн на поверхности, получалась двумерная структура, AFM-изображение которой показано на рис. 3.22. Следует отметить, что расстояние между пиками,



**Рис. 3.20.** Схема атомно-силового микроскопа. Показан кантилевер, снабженный зондирующим кончиком, который перемещается вдоль поверхности образца с помощью пьезоэлектрического сканнера. На верхнем рисунке показан интерференционный датчик смещений. На увеличенном виде кантилевера с зондом внизу — датчик, основанный на отклонении лазерного луча. Эти датчики измеряют вертикальное или горизонтальное смещение зонда в процессе сканирования.



**Рис. 3.21.** Трехмерная визуализация AFM изображения наноструктуры, сформированной лазерным осаждением атомов хрома на  $\text{SiO}_2$  подложку в присутствии гауссовой стоячей волны.



**Рис. 3.22.** AFM-изображение наноструктуры, сформированной лазерным осаждением атомов хрома в присутствии двух взаимно перпендикулярных гауссовых стоячих волн.

равное 212,78 нм, одинаково в обоих случаях. Высота пиков в двумерном случае (13 нм) больше, чем в одномерном (8 нм).

### 3.4. Спектроскопия

#### 3.4.1. Инфракрасная и рамановская спектроскопия

Колебательная спектроскопия имеет дело с фотонами, связанными с переходами между колебательными уровнями энергии молекул и твердых тел, обычно лежащими в инфракрасном (ИК) диапазоне частот от 2 до  $12 \cdot 10^{13}$  Гц. В параграфе 2.1.5 обсуждались нормальные моды колебаний молекул и твердых тел. Энергетическая щель многих полупроводников лежит в этом же диапазоне частот и может исследоваться инфракрасными методами.

В ИК-спектроскопии поглощение фотона  $h\nu$  вызывает переход между двумя колебательными уровнями  $E_n$  и  $E_{n'}$ , где

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad (3.8)$$

Колебательное квантовое число  $n = 0, 1, 2, \dots$  — положительное целое, а  $\nu_0$  — характеристическая частота конкретной моды. В соответствии с правилом отбора  $\Delta_n = \pm 1$ , инфракрасные переходы наблюдаются только между соседними колебательными уровнями и, следовательно, имеют частоту  $\nu_0$ . В рамановской спектроскопии колебательные уровни возбуждаются при поглощении фотона с частотой  $\nu_{inc}$  и переизлучении другого фотона с частотой  $h\nu_{emit}$ :

$$E_n = |h\nu_{inc} - h\nu_{emit}| \quad (3.9)$$

Из уравнений 3.8 и 3.9 следует, что разность частот  $|\nu_{inc} - \nu_{emit}| = |n' - n| \nu_0 = \nu_0$ , так как выполняется то же самое правило отбора  $\Delta_n = \pm 1$ . Наблюдаются два случая:

1)  $\nu_{inc} > \nu_{emit}$  соответствует стоксовским линиям, и 2)  $\nu_{inc} < \nu_{emit}$  — антистоксовским. Активные в ИК-диапазоне колебательные моды возникают вследствие изменения электрического дипольного момента  $\mu$  молекулы, в то время как рамановски активные колебательные моды связаны с изменением поляризуемости  $P = \mu_{ind}/E$ , когда вектор напряженности электрического поля падающего света  $E$  вызывает изменение дипольного момента  $\mu_{ind}$  в образце. Некоторые колебательные моды ИК-активны, то есть видны в обычных ИК-спектрах, некоторые — рамановски активны.

Оптическая и ИК-спектроскопия часто производится в отраженном свете, и при измерении на наноструктурах получают отражательную способность  $R$ , характеризующую долю отраженного света. Для нормального падения имеем:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{|\sqrt{\varepsilon} - 1|}{|\sqrt{\varepsilon} + 1|}, \quad (3.10)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\nu)$  — комплексная величина, действительная часть которой  $\varepsilon'(\nu)$  влияет на частоты ИК-полос, а мнимая  $-\varepsilon''(\nu)$  ответственна за поглощение энергии (потери). Для получения явных частотных зависимостей  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\varepsilon''(\nu)$  из измеренных ИК-спектров отражения используется методика, называемая анализом Крамерса-Кронига.

Классическим способом регистрации ИК-спектра является сканирование частоты падающего света, что позволяет детектору измерять изменения интенсивности отражения для тех частот, на которых образец поглощает энергию. Основным недостатком такого подхода является то, что детектор дает полезную информацию только при попадании частоты на линию поглощения, в то время как большинство времени частота сканирования лежит вдали от таких линий, а детектор простаивает. Для избавления от этого недостатка современные ИК-спектрометры облучают образец широким диапазоном частот одновременно. Полученные результаты затем обрабатываются с помощью преобразования Фурье для приведения к классическому виду спектра. Полученный таким образом сигнал называется Фурье-преобразованным ИК-спектром. Преобразование Фурье также широко используется в методах ядерного магнитного резонанса, описанных далее, и других областях спектроскопии.

На рис. 3.23 показан такой спектр нанопорошка нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) с заметными линиями поглощения, соответствующими наличию гидроксильных Si — OH, амино— Si —  $\text{NH}_2$  и амидо— Si — NH — Si групп на поверхности. На рис. 3.24 показан аналогичный спектр нанопорошка карбонитрида кремния ( $\text{SiCN}$ ), демонстрирующий присутствие нескольких химических соединений на поверхности после активации при 873 К и их удаление часовым нагреванием при 773 К в атмосфере сухого кислорода.

На рис. 3.25 показано уширение линий рамановского спектра наночастиц германия, введенных в тонкопленочную подложку из  $\text{SiO}_2$ , при уменьшении их

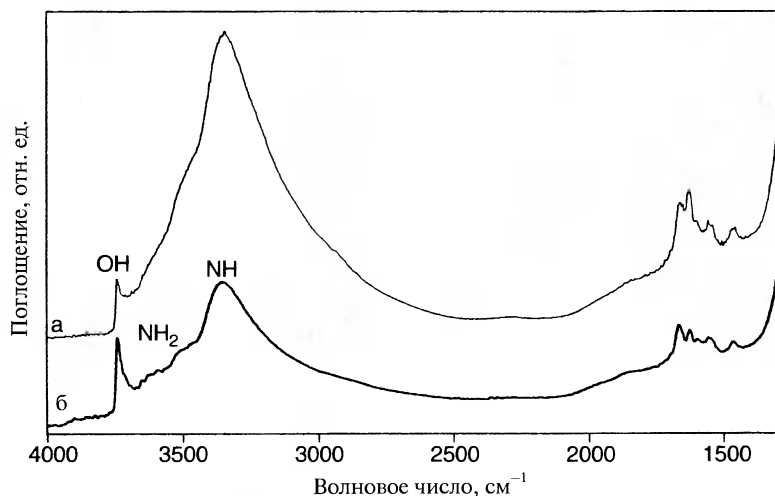


Рис. 3.23. Фурье-преобразованный ИК-спектр нанопорошка нитрида кремния при комнатной температуре в условиях вакуума (кривая а) и после активации при 773 К (кривая б).

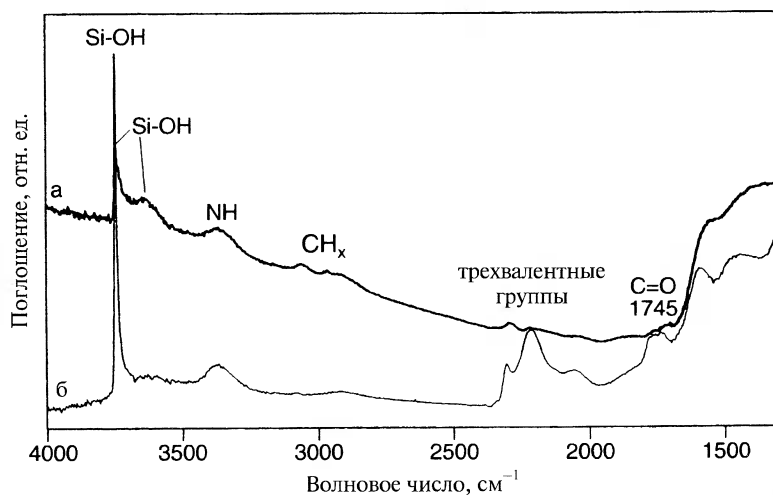
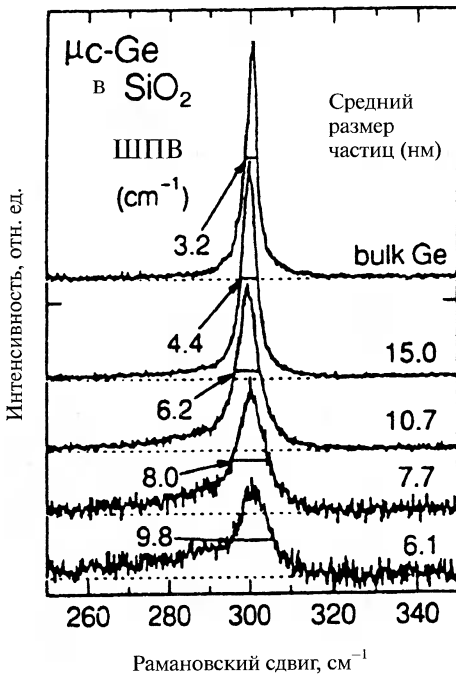


Рис. 3.24. Фурье-преобразованный ИК спектр нанопорошка карбонитрида кремния после активации при 873 К (кривая а) и последующего нагревания в атмосфере сухого кислорода при 773 К в течение 1 часа (кривая б).

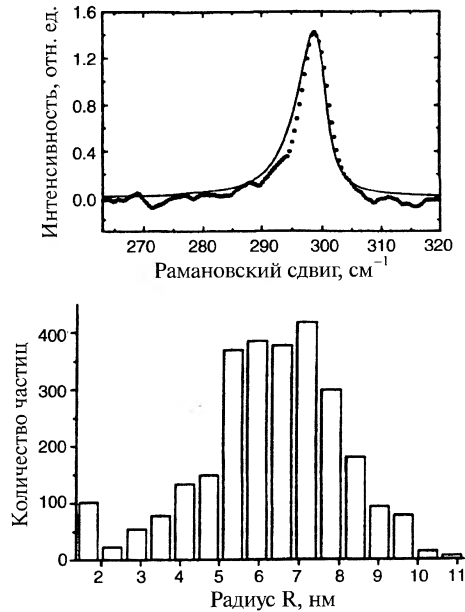
размера ниже  $\sim 20$  нм. На рис. 3.26 приведен рамановский спектр, полученный для нанокристаллов германия с распределением размеров частиц, имеющим среднее значение около 6,5 нм, и гистограмма распределения размеров, полученная путем просвечивающей электронной микроскопии. Эти нанокристаллы приготавливались с помощью химического восстановления и осаждения с последую-



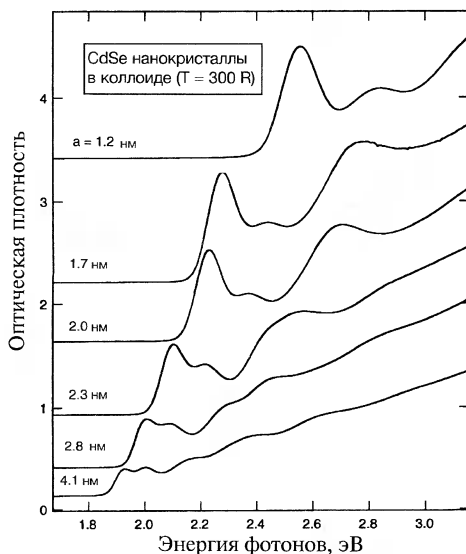
**Рис. 3.25.** Зависимость рамановского спектра микрокристаллов германия ( $\mu\text{c-Ge}$ ), внедренных в тонкую пленку  $\text{SiO}_2$ , от размеров кристаллов. На кривых приведены средний размер частиц и ширина пика на полувысоте (ШПВ) для каждого образца.

щим отжигом фазы  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{O}_z$ . Дальнейшие исследования методом рамановской спектроскопии показывают увеличение размеров получающихся наночастиц при увеличении времени и температуры отжига.

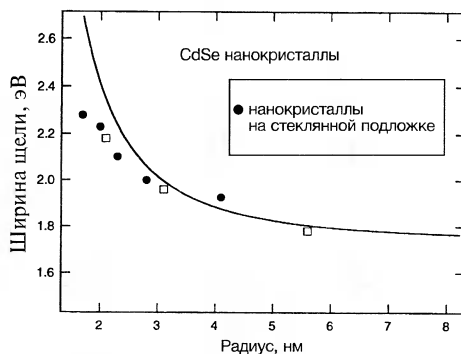
Выше обсуждалось то, что традиционно называется рамановским рассеянием света, комбинационным рассеянием, рассеянием Рамана, или рамановской спектроскопией. Это – спектроскопия, при которой фононные колебания решетки (формула 3.8) соответствуют разнице энергий (формула 3.9) оптических фононов, описанных в предыдущем параграфе, а именно фононов с частотами колебаний, лежащими в ИК области спектра, что соответствует примерно  $400\text{ см}^{-1}$  или частотам около  $1.2 \cdot 10^{13}$  Гц. Когда в рассеяние, описываемое формулой 3.9, вовлекаются низкочастотные акустические фононы, процесс называется рассеянием Бриллюэна. Акустические фононы могут иметь частоты колебаний или энергии в 1000 раз меньше, чем оптические фононы. Типичные значения составляют  $1,5 \cdot 10^{10}$  Гц или  $0,5\text{ см}^{-1}$ . Бриллюэновская спектроскопия, использующая, как и рамановская, и стоксовские, и антистоксовские линии, обсуждается в Главе 8.



**Рис. 3.26.** Гистограмма распределения размеров наночастиц германия (внизу) со средним значением около 6.5 нм, использованная для вычисления рамановского спектра (сплошная кривая сверху), и экспериментально измеренный рамановский спектр (прерывистая линия сверху). Распределение по размерам получено на просвечивающем электронном микроскопе.



**Рис. 3.27.** Оптические спектры поглощения коллоида нанокристаллов CdSe со средним радиусом от 1.2 до 4.1 нм при комнатной температуре.



**Рис. 3.28.** Зависимость ширины энергетической щели полупроводниковых нанокристаллов CdSe на стеклянной подложке ( $\square$ ) и в коллоиде ( $\bullet$ ) от среднего радиуса частиц. Спектральные данные о коллоиде нанокристаллов представлены на рис. 3.27. Сплошная кривая аппроксимирует представленные данные с помощью параболической модели потенциала колебаний.

Вся Глава 8 посвящена инфракрасной и оптической спектроскопии наноматериалов, так что в настоящей главе мы ограничимся обсуждением типичного оптического спектра, представленного на рис. 3.27. Он получен для коллоида наночастиц полупроводника CdSe, прозрачного для фотонов с энергией ниже ширины щели и поглощающего фотоны с энергиями выше нее. Синтез нанокристаллических коллоидов обеспечивает узкое распределение частиц по размерам, так что по оптическим спектрам типа показанного на рис. 3.27 можно довольно точно определить зависимость ширины щели от размеров частиц. Полученная таким образом зависимость для селенида кадмия показана на рис. 3.28, на котором видно, что данные для коллоида находятся в хорошем соответствии с результатами оценки ширины щели по оптическому спектру наночастиц CdSe на стеклянной подложке. Непрерывная кривая на рисунке представляет теоретическую зависимость при использовании параболической модели зоны для колебательного потенциала. Измеренная энергия асимптотически стремится к объемному значению при увеличении размера частиц. Увеличение ширины щели у наночастиц малого радиуса объясняется эффектом квантовой локализации.

### 3.4.2. Фотоэмиссия и рентгеновская спектроскопия

Фотоэмиссионная спектроскопия (ФЭС) измеряет распределение энергий электронов, вылетающих из атомов и молекул с разным зарядом и в разных энергетических состояниях. Вещество, облучаемое ультрафиолетовыми (УФ) или рентге-

новскими фотонами, может испускать электроны, называемые фотоэмиссионными. Они могли находиться на разных энергетических уровнях в атоме и получить кинетическую энергию  $E_k$ , равную разности между энергией падающего фотона  $h\nu_{ph}$  и ионизационной энергией  $E_{ion}$  соответствующего атомного уровня, то есть энергией, необходимой для удаления электрона из своего атома на бесконечность.

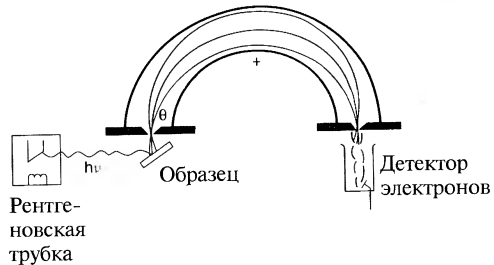
$$E_k = h\nu_{ph} - E_{ion} \quad (3.11)$$

Схема фотоэлектронного спектрометра представлена на рис. 3.29. Рентгеновский пучок падает на образец (левая нижняя часть рисунка) и выбивает фотоэмиссионные электроны, проходящие через анализатор скоростей, в котором электроны, попавшие в него через левую (входную) щель, только имея скорость в очень узком диапазоне могут находиться на траекториях, заканчивающихся на правой (выходной) щели и попадать в детектор, находящийся за ней. Таким образом, детектор измеряет количество испущенных электронов, получивших определенную кинетическую энергию. Для энергий, удовлетворяющих условию 3.11, это количество может быть весьма значительным.

Величины потенциалов ионизации энергетических уровней атомов или молекулярных ионов в валентной зоне отражают возмущение уровней отдельных атомов окружающей решеткой (кристаллическим полем), так что данные фотоэмиссии несут информацию об этом поле. Другие родственные методики, такие как обращенная фотоэмиссионная спектроскопия (IPS), изохроматическая спектроскопия Бремштраллунга (BIS), спектроскопия потерь энергии электронами (EELS), спектроскопия Оже электронов, предоставляют похожую информацию.

В качестве примера использования рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии можно привести измерение отношения количеств галлия и азота в образце GaN по измерению интенсивности пиков 3d в Ga с энергией 1,1185 кэВ и 1s в N с энергией 0,3975 кэВ, что дало средний состав  $Ga_{0.95}N$ . Исследование рентгеновской фотоэмиссии 10-нанометровых частиц InP показало асимметричную линию 3d<sub>5/2</sub>, приведенную на рис. 3.30а, анализ которой позволил обнаружить суперпозицию двух линий. Основная линия на 444,6 эВ относится к индию в InP, а более слабая на 442,7 – к индию в оксиде In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Линия 2р фосфора на рис. 3.30б демонстрирует два хорошо разрешаемых пика, один – от InP, а второй – от разных оксидов фосфора.

Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр



**Рис. 3.29.** Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр. Фотоны  $h\nu$ , порожденные рентгеновской трубкой, падают на образец и выбивают из него фотоэлектроны  $e^-$ , попадающие затем в анализатор скоростей. Прошедшие через него электроны фокусируются на детекторе.

Переходы внутренних глубоколежащих электронов с уровня  $n_1$  на  $n_2$  дают частоты, которые можно оценить по хорошо известной формуле Ридберга (см. формулу 2.16):

$$h\nu = \frac{me^4Z^2}{32\pi\epsilon_0^2\hbar^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.12)$$

где  $Z$  – атомное число, другие символы имеют свое обычное значение. Зависимость частоты  $\nu$  от атомного числа для линии  $K_\alpha$ , самого нижнего рентгеновского перехода с  $n_1 = 1$  на  $n_2 = 2$

$$\sqrt{\nu} = a_K(Z - 1) \quad (3.12)$$

называется законом Мозли. Множитель  $(Z - 1)$  появился в числителе вместо  $Z$  из-за экранирования заряда ядра одним оставшимся в состоянии  $n_1 = 1$  электроном, что понижает эффективный заряд ядра до  $Z - 1$ . Аналогичное соотношение можно использовать и для следующей по энергии линии  $L_\alpha$ , соответствующей переходу между  $n_1 = 2$  и  $n_2 = 3$ . На рис. 3.31 приведен график зависимости  $\sqrt{\nu}$  от атомного числа  $Z$  экспериментально измеренных линий  $K_\alpha$  и  $L_\alpha$  для разных элементов периодической системы с  $Z \cong 15$  до  $Z = 60$ . Измерения на основе закона Мозли могут обеспечить информацию об атомарном составе наноматериалов почти для всех, за исключением самых легких элементов. Энергии ионизации внешних электронных оболочек атомов в большей степени зависят от количества

электронов на незаполненных оболочках, чем от атомного номера, как можно видеть на рис. 3.32. Эти энергии лежат в видимом или ближнем ультрафиолетовом диапазоне.

Высокоэнергетический фотон способен удалить электрон с любого уровня атома, энергия ионизации которого меньше энергии падающего фотона. Когда энергия фотона становится меньше максимального потенциала ионизации, соответствующего  $K$ -оболочке, электроны с  $n = 1$  более не могут быть удалены, и коэффициент поглощения рентгеновского излучения резко падает. Он, однако, не падает до нуля, так как энергии фотонов все еще достаточно для возбуждения электронов с  $n = 1$  на верхние незанятые уровни, такие как  $3d$  или  $4p$ , или для выбивания электронов с  $L$  ( $n = 2$ ),  $M$  ( $n = 3$ )

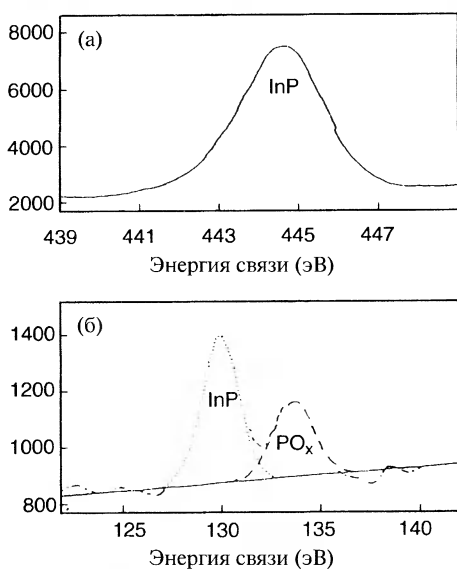


Рис. 3.30. Рентгеновский фотоэлектронный спектр нанокристаллов InP демонстрирует  $3d_{5/2}$  линию индия (а) и  $2p$  линии фосфора (б).



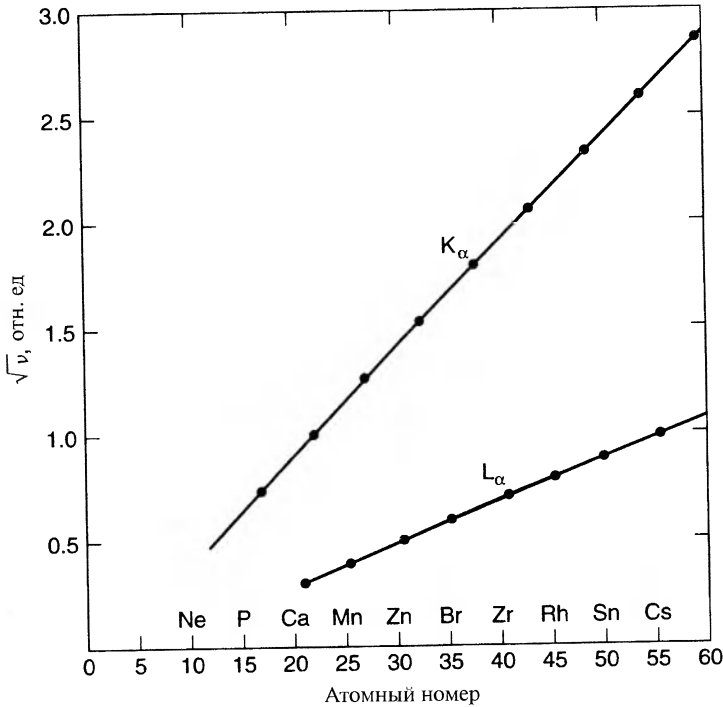


Рис. 3.31. Зависимость частоты рентгеновских линий  $K_{\alpha}$  и  $L_{\alpha}$  от атомного номера, иллюстрирующая закон Мозли. (Взято из Ч.П. Пул Мл., Х.А. Фарах, Р.Дж. Кресвик "Сверхпроводимость", Академик Пресс, Бостон, 1995, стр. 515)

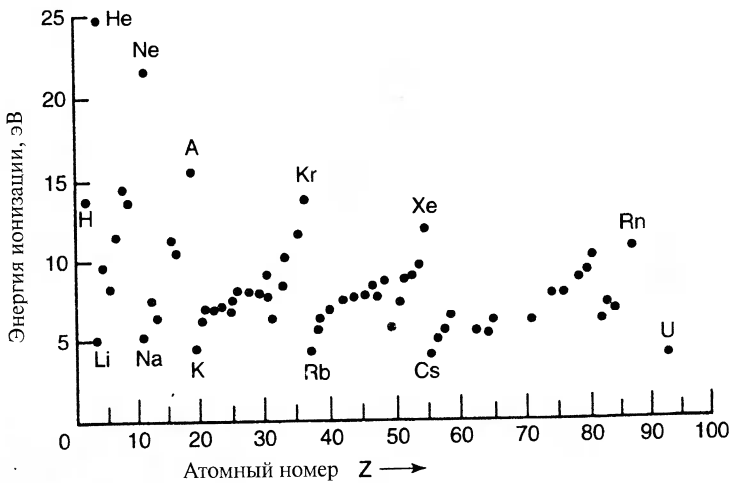


Рис. 3.32. Ионизационный потенциал внешнего электрона разных химических элементов, определенный экспериментально.

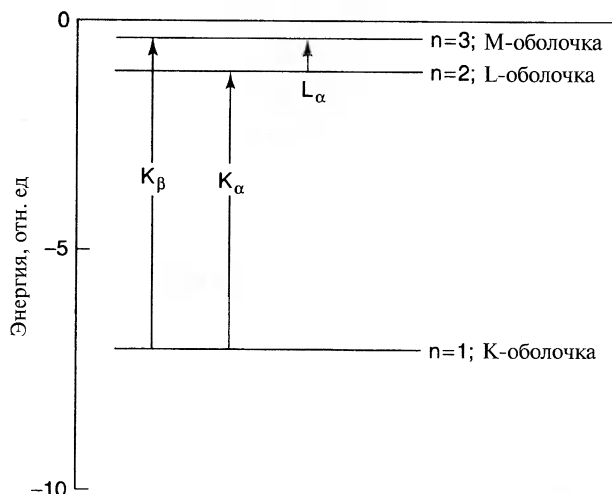


Рис. 3.33. Схема энергетических уровней атома молибдена. Показаны рентгеновские переходы  $K$  и  $L$  серий.

и других оболочек. Резкое падение коэффициента поглощения называют краем поглощения. В данном случае – это край  $K$ -поглощения. Из анализа относительных расстояний между энергетическими уровнями, показанными на рис. 3.33, ясно, что переходы этого типа по энергиям близки к энергии ионизации, так что они определяют то, что называется "тонкой структурой края поглощения". Она дает информацию о состоянии связей рассматриваемого атома. Разрешение отдельных переходов в этой тонкой структуре может быть улучшено при использовании поляризованного рентгеновского излучения. Для изучения тонкой структуры имеется еще несколько родственных методик спектроскопии поглощения рентгеновского излучения.

Другим способом получения информации о границе поглощения является спектроскопия электронных энергетических потерь. Она заключается в облучении тонкой пленки исследуемого вещества моноэнергетическим пучком электронов с энергией, скажем, 170 кэВ. При прохождении сквозь пленку электроны обмениваются импульсом с решеткой и теряют энергию при возбуждении или ионизации атомов. Поглощенная энергия  $E_{abs}$  измеряется с помощью анализатора скоростей электронов. Эта энергия соответствует переходам, типа показанных на рис. 3.33, и равна разности кинетических энергий падающего  $E_0$  и рассеянного  $E_{sc}$  электронов

$$E_{abs} = E_0 - E_{sc} \quad (3.14)$$

График измеренной интенсивности как функции поглощенной энергии содержит пики при энергиях связи различных электронов в образце. Аналогом оптических и рентгеновских экспериментов с поляризованным излучением здесь является спектроскопия на разных направлениях изменения импульса  $\Delta p$  рассеянных эле-

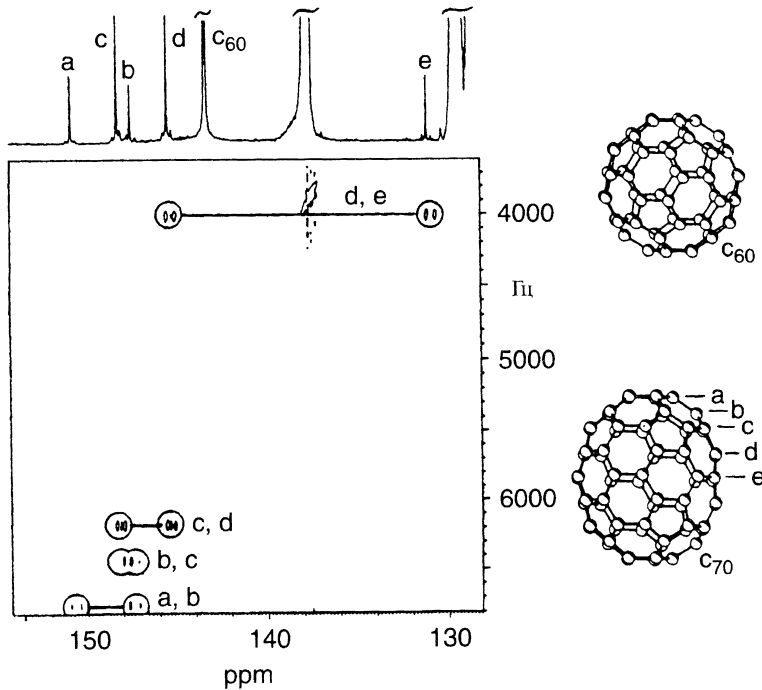
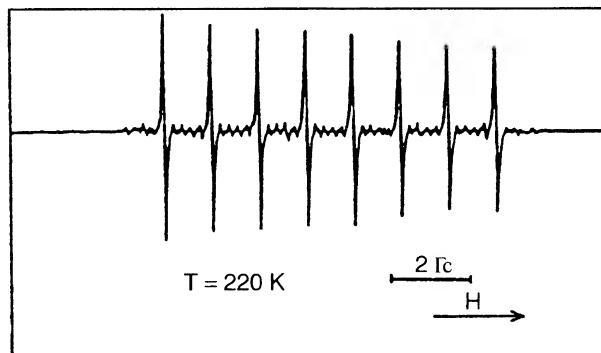


Рис. 3.34. ЯМР-спектр фуллерена  $C_{70}$ , обогащенного  $^{13}C$ . Пять ЯМР-линий (спектр сверху) от атомов углерода, обозначенных a, b, c, d, e на схеме молекулы в правой нижней части рисунка, имеют отношение интенсивностей 10:10:20:20:10, что соответствует количеству атомов таких типов в молекуле фуллерена. Так называемый двумерный ЯМР-спектр в нижней левой части рисунка, являющийся диаграммой зависимости константы спин-спинового взаимодействия в единицах частоты от химического сдвига, выраженного в миллионных долях (ppm), содержит дублеты, соответствующие указанным углерод-углеродным связям. Шкала химического сдвига в ppm (снизу) относится и к обычному ЯМР-спектру (вверху), и к его двумерному представлению (снизу). Одна из ЯМР-линий появилась из-за присутствия примеси фуллерена  $C_{60}$ .

ктронов по отношению к кристаллографическим осям кристалла. Этот вектор  $\Delta r$  играет роль электрического поляризационного вектора  $E$  в фотонной спектроскопии. Такая методика позволяет улучшить разрешение пиков поглощения.

### 3.4.3. Магнитный резонанс

Другой ветвью спектроскопии, предоставляющей информацию о наноструктурах, является магнитный резонанс, включающий в себя исследование микроволновых и радиочастотных переходов. Большинство измерений магнитного резонанса производится в довольно сильных магнитных полях, обычно  $B \approx 0,33$  Тл (3300 Гс) для электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и  $B \approx 1-10$  Тл для



**Рис. 3.35.** Спектр электронного парамагнитного резонанса эндоэдрального фуллерепа  $\text{LaC}_{82}$ , растворенного в толуоле при 220 К. Неспаренный электрон, делокализованный по углеродной клетке, взаимодействует с ядерным спином  $I = 7/2$  лантана, находящегося внутри этой клетки, что и приводит к наблюдаемому сверхтонкому мультиплету из восьми линий.

ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Далее рассматривается несколько типов магнитного резонанса.

ЯМР-взаимодействие ядра с ненулевым спином  $I$  и магнитного поля  $B_{app}$  приводит к расщеплению каждого уровня ядра на  $2I + 1$  подуровня с энергиями

$$E_m = \hbar\gamma B_{app} m \quad (3.15)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, характеризующее ядро, а  $m$  принимает целые или полуцелые значения в диапазоне  $-I \leq m \leq +I$  в зависимости от того, является ли полный спин ядра целым либо полуцелым. Величина  $\gamma$  чувствительна к локальному химическому окружению ядра. Такой химический сдвиг  $\gamma$  обычно приводят в относительном виде  $\delta = (\gamma - \gamma_R)/\gamma_R$ , где  $\gamma_R$  — базовая величина. Химические сдвиги очень малы и обычно приводятся в миллионных долях (ppm). Наиболее удобными ядрами для изучения являются ядра со спином  $I = 1/2$ , такие как  $\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{13}\text{C}$ ; последний приведенный изотоп имеет относительную распространенность всего 1,1%.

Молекулы фуллеренов, такие как  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ , обсуждаются в Главе 5. Хорошо изученная молекула  $\text{C}_{60}$  имеет форму футбольного мяча с 12-ю правильными пятиугольниками и 20-ю шестиугольниками. То, что все атомы в ней эквивалентны, было недвусмысленно зафиксировано с помощью ЯМР-спектра  $^{13}\text{C}$ , демонстрирующего одну узкую линию. В противоположность этому, фуллерен  $\text{C}_{70}$ , имеющий форму мяча для регби и состоящий из 12-ти пятиугольников (из них 2 правильных) и 25-ти шестиугольников, включает пять типов атомов углерода, что подтверждается  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектром, представленным на рис. 3.34. Пять ЯМР-линий от а, b, c, d и e углерода, показанные на верхнем графике, имеют отношения интенсивностей 1:1:2:2:1, что соответствует количеству атомов каждого типа в молекуле. Таким образом, ЯМР обеспечил независимое подтверждение структуры этих двух фуллеренов.

Электронный парамагнитный резонанс, иногда называемый электронно-спиновым резонансом, позволяет обнаружить неспаренные электроны в ионах переходных элементов, особенно с нечетным количеством электронов, таких как  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) и  $\text{Gd}^{3+}$  ( $4f^7$ ), а также свободные радикалы, связанные, например, с дефектами или радиационными повреждениями. Энергии и резонансные частоты в ЭПР на три порядка больше, чем для ЯМР при том же магнитном поле. Для энергии используется другая запись  $E_m = g\mu_B B_{app} m$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора, а  $g$  – безразмерный множитель, равный 2.0023 для свободного электрона. Для неспаренного электрона, имеющего спин  $S = 1/2$ , ЭПР измеряет разность энергий  $\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2}$  между уровнями с  $m = \pm 1/2$ , давая одну линию на шкале энергии

$$E_m = g\mu_B B_{app} m \quad (3.16)$$

Уравнения 3.15 и 3.16 связаны посредством выражения  $g\mu_B = \hbar\gamma$ . Если неспаренный электрон взаимодействует с ядерным спином величиной  $I$ , возникает сверхтонкое расщепление линии на  $2I+1$  линий с энергиями

$$\Delta E(m_I) = g\mu_B B_{app} m_I + A m_I \quad (3.17)$$

где  $A$  – постоянная сверхтонкого взаимодействия, а  $m_I$  принимает  $2I+1$  значений в диапазоне  $-I \leq m_I \leq +I$ . На рис. 3.35 показан пример ЭПР-спектра для эндоэдрического фуллерена  $\text{LaC}_{82}$ , обнаруженного на масс-спектре, показанном на рис. 3.9. Атом лантана внутри клетки  $\text{C}_{82}$  обладает ядерным спином  $I = 7/2$ . Неспаренный электрон, делокализованный по клетке  $\text{C}_{82}$  фуллерена, взаимодействует с этим спином с образованием сверхтонкого мультиплета из восьми линий (октета), показанного на рисунке.

ЭПР-спектроскопия применяется для изучения электронов проводимости в металлических наночастицах, обнаружения электронов проводимости в нанотрубках и определения того, является ли трубка металлической или полупроводниковой с очень узкой щелью, выявления кислородных вакансий в коллоиде полупроводниковых нанокластеров  $\text{TiO}_2$  и т.д. Методы ЭПР помогли прояснить переходы с резонансным переворачиванием спинов и уровни Ландау в квантовых точках.

Для создания новых наноструктурированных биоматериалов исследуется структура и организация супрамолекулярных ансамблей путем изучения взаимодействия белков с фосфолипидными двойными слоями. Это можно удобно сделать прикрепив спиновую метку (например, парамагнитную нитроксидную группу) к липиду а затем, используя ЭПР, отследить ограничения движения спиновой метки, возникающие из-за фосфолипидов, связанных с созданными на мембранах белковыми участками.

Микроволны также могут нести полезную информацию о материале при использовании их в нерезонансных условиях без приложенного магнитного поля. Например, энергетические щели, появляющиеся в микроволновой области, можно оценить по частотной зависимости поглощения микроволнового сигнала.

Микроволны используются и для изучения влияния фотонов на одноэлектронное туннелирование и кулоновскую блокаду в квантовых точках.

## Литература

- J. M. Cowley and J. C. H. Spence, "Nanodiffraction", in Nalwa (2000), Vol. 2, Chapter 1
- T. Hahn, ed., *International Tables for Crystallography*, 4th ed., Kluwer, Dordrecht, 1996
- M. Jose-Yacamán and J. A. Ascencio, "Electron Microscopy Study of Nanostructured and Ancient Materials", in Nalwa (2000), Vol. 2, Chapter 8
- C. E. Krill, R. Haberkorn and R. Birringer, "Specification of Microstructure and Characterization by Scattering Techniques", in Nalwa (2000), Vol. 2, Chapter 3
- G. E. Moore, *IEEE IEDM Tech. Digest*. 11-13 (1975)
- H. S. Nalwa, ed., *Handbook on Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vols. 1-5, Academic Press, Boston, 2000
- R. E. Whan, *Materials Characterization, Vol. 10 of Metal Handbook*, American Society for Metals, Metals Park OH, 1986

## ГЛАВА 4.

# СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 4.1. Введение

Целью данной главы является описание уникальных свойств индивидуальных наночастиц. Из-за того, что наночастицы состоят из  $10^6$  или еще меньшего количества атомов, их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. Во-первых, необходимо определить, что именно мы подразумеваем под наночастицей. Слова наночастица и нанотехнология являются относительно новыми, однако сами наночастицы появились вокруг нас и изучались намного раньше, чем сформировались эти слова. Например, многие прекрасные цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нем мелких кластеров оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет различных длин волн, придавая разные цвета стеклу. Маленькие коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Вода при комнатной температуре состоит из кластеров молекул воды, связанных водородными связями. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами  $< 100$  нанометров (нм). Нанометр равен  $10^{-9}$  метра или  $10 \text{ \AA}$ , так что частицы с радиусом  $< 1000 \text{ \AA}$  могут считаться наночастицами. На рис. 4.1 представлена до некоторой степени условная классификация атомных кластеров на основании их размеров и связь между размерами частицы и количеством составляющих ее атомов. Например, кластер радиусом один нанометр содержит примерно 25 атомов, причем большинство из них находится на поверхности кластера. Это определение на основе размеров не совсем удовлетворительно, поскольку оно не учитывает различия между молекулами и наночастицами. Множество молекул состоит из более чем 25 атомов, особенно молекулы биологического



**Рис. 4.1.** Различие между неорганической молекулой, наночастицей и объемным телом на основе количества атомов в кластере.

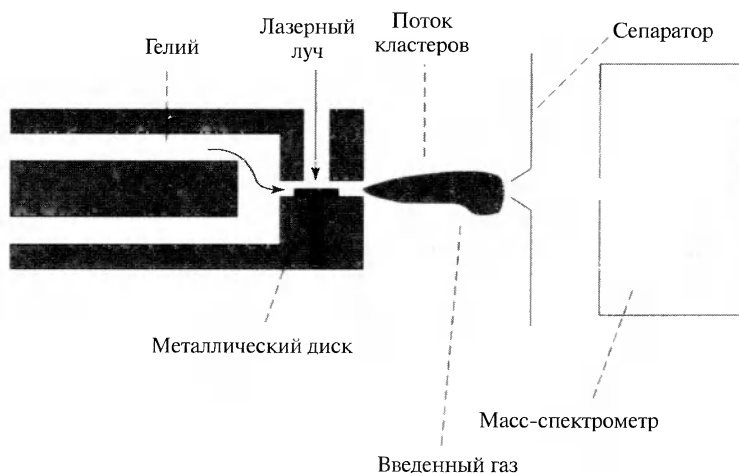
происхождения. Например, гем-молекула,  $\text{FeC}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ , являющаяся основой гемоглобина человеческой крови и переносящая кислород к клеткам, состоит из 75 атомов. В самом деле, между ними невозможно провести четкой грани. Они могут быть построены как посредством сборки отдельных атомов, так и дроблением объемного материала. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают им уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений. Вообще, многие физические свойства определяются некоторой критической длиной, например, характерным расстоянием тепловой диффузии, или длиной рассеяния. Электропроводность металла в большой степени зависит от расстояния, которое электрон проходит между двумя соударениями с колеблющимися атомами или атомами примеси в твердом теле. Это расстояние называется средней длиной свободного пробега, или характерной длиной рассеяния. Если размер частицы меньше какой-либо характерной длины, возможно появление новых физических и химических свойств.

Можно принять за рабочее следующее определение: наночастица — это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений.

## 4.2. Металлические нанокластеры

### 4.2.1. Магические числа

На рис. 4.2 показана установка для получения кластеров металлических атомов. Лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызы-



**Рис. 4.2.** Установка для получения наночастиц металлов лазерным испарением атомов с поверхности. Для изучения химического взаимодействия наночастиц с газами возможно введение различных газов, например кислорода.



вая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Эти кластеры ионизируются ультрафиолетовым (УФ) излучением и попадают в масс-спектрометр, измеряющий отношение массы к заряду. На рис. 4.3 показаны данные масс-спектроскопии кластеров свинца, полученных в таком эксперименте. Количество ионов данной массы представлено как функция количества атомов в кластере. (Обычно масс-спектр представляют в виде зависимости количества частиц от отношения массы к заряду) Из этих данных видно, что кластеры из 7 и 10 атомов более вероятны, чем другие. Это означает, что такие кластеры более стабильны, чем кластеры других размеров. На рис. 4.4а показан график потенциала ионизации атомов как функция их атомного номера  $Z$ , равного количеству протонов в атоме. Ионизационный потенциал — это энергия, которую необходимо передать атому для удаления из него внешнего электрона. Максимальным потенциалом ионизации обладают атомы благородных газов  ${}^2\text{He}$ ,  ${}^{10}\text{Ne}$  и  ${}^{18}\text{Ar}$ , так как у них внешние  $s$  и  $p$  орбитали заполнены. На рис. 4.4б показана зависимость потенциала ионизации кластера натрия в зависимости от количества находящихся в нем атомов. Пики наблюдаются для кластеров, имеющих два и восемь атомов. Эти числа называют электронными магическими числами. Их наличие позволяет рассматривать кластеры как суператомы, что и обусловило появление для кластеров "модели желе".

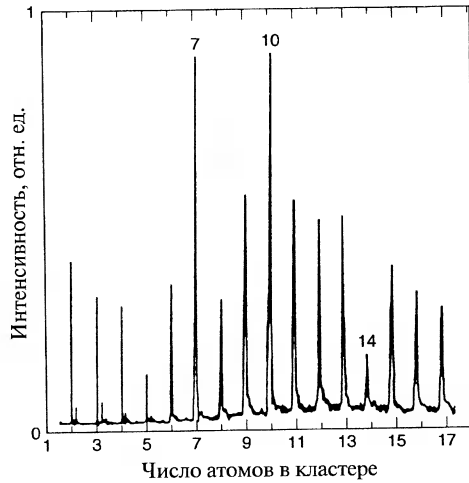


Рис. 4.3. Масс-спектр кластеров свинца.

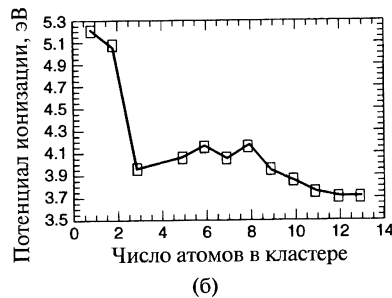
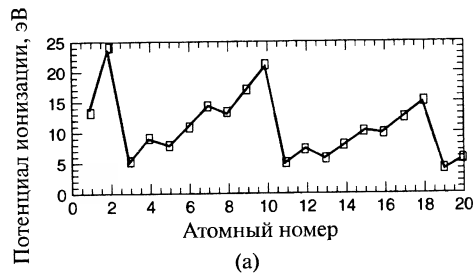
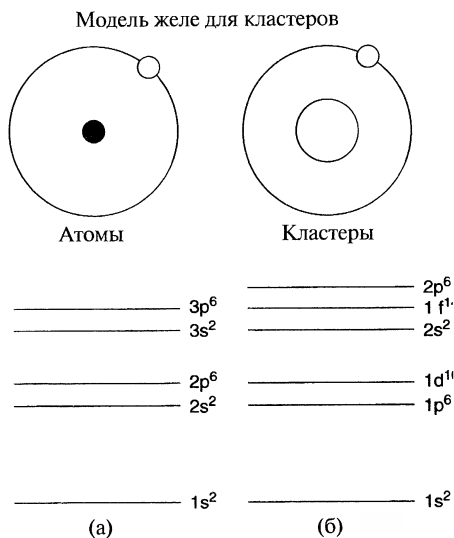


Рис. 4.4. (а) — Зависимость энергии ионизации изолированных атомов от атомного номера. Энергия ионизации атома натрия (атомный номер — 11) составляет 5.14 эВ. (б) — Зависимость энергии ионизации наночастиц натрия от количества атомов в кластере.

В случае больших кластеров, как было показано в Главе 2, стабильность определяется атомной структурой, а магические числа называются структурными магическими числами.

#### 4.2.2. Теоретическое моделирование наночастиц

В модели желе кластер атомов рассматривается как один большой атом. Положительный заряд ядра каждого атома кластера считается равномерно распределенным по шару с объемом, равным объему кластера. Такая сферически симметричная потенциальная яма моделирует потенциал взаимодействия электронов с ядрами. Таким образом, энергетические уровни кластера могут быть получены путем решения уравнения Шредингера для описанной системы, аналогично тому, как это делается для атома водорода. На рис. 4.5 показаны схемы энергетических уровней атома водорода и системы со сферически симметричным распределением положительного заряда. Верхние индексы относятся к количеству электронов, заполняющих данный энергетический уровень. Электронные магические числа соответствуют полному количеству электронов суператома, при которых верхний энергетический уровень заполнен до конца. Заметим, что порядок уровней в модели желе отличается от такового в атоме водорода. В этой модели магические числа соответствуют кластерам с такими размерами, при которых все уровни, на которых есть электроны, заполнены до конца.



**Рис. 4.5.** Сравнение энергетических уровней атома водорода и малоатомного кластера в модели желе. Электронные магические числа атомов He, Ne, Ar, Kr составляют 2, 10, 18, 36 соответственно (уровни Kr на рисунке не показаны), и 2, 18, 40 для кластеров.

Альтернативная модель, используемая для вычисления свойств кластеров, рассматривает их как молекулы и применяет для вычислений существующие теории молекулярных орбиталей, такие как теория функционалов плотности. Этот подход можно использовать для вычисления реальной геометрической и электронной структуры маленьких металлических кластеров. В квантовой теории атома водорода электрон, вращающийся вокруг ядра, рассматривается как волна. Математическая функция для этой волны, называемая волновой функцией  $\psi$ , является решением уравнения Шредингера с учетом взаимодействия между электроном и положительно заряженным ядром. Квадрат амплитуды волновой функции имеет смысл вероятности нахождения электрона в за-

данной точке относительно ядра. Волновая функция низшего уровня атома водорода, обозначаемого  $1s$ , имеет вид

$$\psi(1s) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (4.1)$$

где  $r$  – расстояние между электроном и ядром, а  $\rho$  – радиус первой боровской орбиты. Эта функция находится решением уравнения Шредингера для случая электростатического потенциала взаимодействия с ядром, заданным как  $e/r$ . Уравнение для атома водорода – одна из немногих точно решаемых задач в физике, а сам он – одна из наиболее глубоко понятых систем во Вселенной. В случае молекулы, например, иона  $H_2^+$  теория молекулярных орбиталей предполагает, что волновая функция системы может быть описана как линейная комбинация волновых функций изолированных атомов. Таким образом, волновая функция основного состояния электрона в ионе  $H_2^+$  будет записана в виде

$$\psi = a\psi(1)_{1s} + b\psi(2)_{1s} \quad (4.2)$$

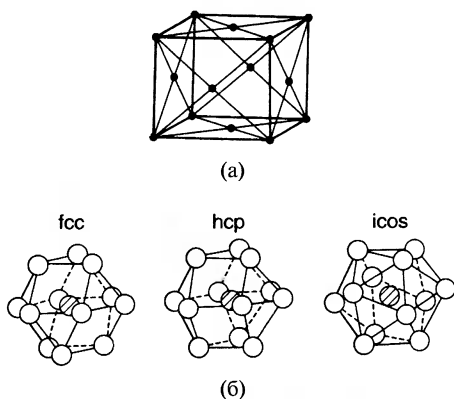
Уравнение Шредингера для молекулярного иона имеет вид

$$\left[ \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] \psi = E\psi \quad (4.3)$$

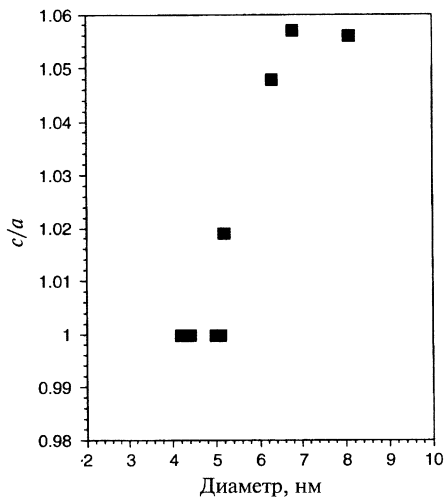
Символ  $\nabla^2$  обозначает операцию двукратного дифференцирования по координатам. Два последних члена в квадратных скобках описывают электростатическое притяжение электрона к двум положительно заряженным ядрам, находящимся на расстоянии  $r_a$  и  $r_b$  от электрона. Для молекулы водорода, в которой присутствуют два электрона, надо добавить член, ответственный за электростатическое отталкивание между ними. Уравнение Шредингера решено для такой линейной комбинации волновых функций (формула 4.2). Когда молекула состоит из многих атомов и содержит много электронов, задача становится весьма сложной, и для ее решения применяют множество приближенных методов. Теория функционалов плотности является одним из таких подходов. Увеличение вычислительных мощностей компьютеров и разработка новых теоретических подходов сделали возможным определение геометрической и электронной структуры больших молекул методами теории молекулярных орбиталей с высокой точностью. Структуру с наименьшей энергией можно найти вычислительными методами, что и определяет равновесную геометрию молекулы. Такие методы молекулярных орбиталей с некоторыми изменениями применимы и к металлическим наночастицам.

### 4.2.3. Геометрическая структура

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала, но с несколько отличающимся параметром решетки. Рентгеновская дифракция для частицы алюминия размером 80 нм показывает элементарную ячейку



**Рис. 4.6.** (а) — Элементарная ячейка объемного алюминия. (б) — Три возможных структуры кластера  $Al_{13}$ : ГЦК, ГПУ и икосаэдрическая.



**Рис. 4.7.** Отношение длин осей  $c/a$  в тетрагональной элементарной ячейке наночастицы иридия в зависимости от диаметра наночастицы

путем испарения металла в печи, а в результате последующего выноса частиц потоком инертного газа и его сверхзвукового расширения инициировалось образование кластеров. Для кластеров менее 8 нм в диаметре наблюдались отклонения от ГЦК-структуры. Индиевые кластеры претерпевают структурные изменения при уменьшении размеров ниже 5,5 нм. Выше 6,5 нм, что соответствует примерно 6000 атомов, кластер имеет тетрагональную ГЦК-структуру с отношением  $c/a$ , равным 1,075. В тетрагональной элементарной ячейке все ребра перпендикулярны друг другу, длинная ось обозначается как  $c$ , две коротких как  $a$ . Ниже 6,5 нм

ГЦК-решетки, изображенную на рис. 4.6а, такую же, как и у объемного алюминия. Однако в некоторых случаях малые частицы с размерами  $< 5$  нм могут иметь другую структуру. Например, показано, что частицы золота размерами 3–5 нм имеют икосаэдрическую структуру, хотя в объеме золото кристаллизуется в ГЦК-решетку. Интересно рассмотреть алюминиевый кластер из 13 атомов, так как это — магическое число. На рис. 4.6б показаны три возможных расположения атомов в кластере. На основе критерия максимизации количества связей при минимизации объема, а также того факта, что в объеме структурой алюминия является ГЦК, можно ожидать, что структура такой наночастицы также будет ГЦК. Однако вычисления молекулярных орбиталей по методу функционалов плотности предсказывают, что наименьшую энергию имеет икосаэдрическая форма, то есть вероятно изменение структуры. Пока не существует экспериментальных данных о структуре  $Al_{13}$  частицы, подтверждающих такое предположение. Экспериментальное определение структуры малых металлических наночастиц весьма сложно, так что количество таких данных невелико. В конце 70-х и начале 80-х годов Г.Д. Штейн смог определить структуры наночастиц  $Bi_N$ ,  $Pb_N$ ,  $In_N$  и  $Ag_N$ . Частицы создавались

отношение  $c/a$  уменьшается и при 5 нм достигает единицы, то есть структура становится кубической. На рис. 4.7 показана зависимость  $c/a$  от диаметра частицы индия.

Следует отметить, что структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры. Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам. Наноструктурированные материалы такого типа обсуждаются в Главе 10. Изменение структуры может отразиться на многих свойствах, в частности — на электронной структуре. В Таблице 4.1 приведены результаты вычислений по методу функционалов плотности некоторых электронных свойств частицы  $Al_{13}$ . Заметим, что энергия связи, приходящаяся на один атом в  $Al_{13}$ , меньше, чем в объемном кристалле. У кластера  $Al_{13}$  один электрон на внешней оболочке не спарен. Добавление электрона заполняет оболочку, что приводит к заметному увеличению энергии связи в ионе  $Al_{13}(-)$ . Метод молекулярных орбиталей способен также объяснить зависимость энергии связи и ионизационного потенциала от количества атомов в кластере.

На рис. 4.8 показаны некоторые примеры структур наночастиц бора разных размеров, вычисленные таким способом. Рис. 4.6 и 4.8 иллюстрируют и другое важное свойство наночастиц: для мелких кластеров все атомы, составляющие частицу, находятся на ее поверхности, что оказывает сильное влияние на многие их свойства: колебательные уровни, стабильность, реакционную способность.

Хотя в этой главе металлические наночастицы рассматриваются как изолированные объекты, это не всегда имеет место в действительности. Некоторые наночастицы, такие как алюминий, имеют высокую реакционную способность. Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида  $Al_2O_3$ . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой  $Al_2O_3$  на их поверхности составляет 3–5 нм. Наночастицы могут быть получены также и в жидких средах, что исключает контакт с воздухом. Например, наночастицы алюминия

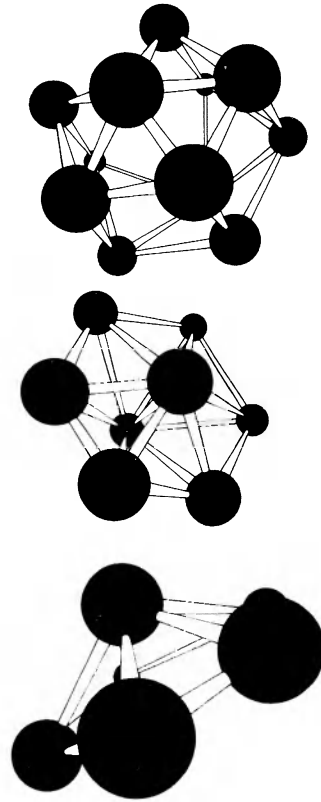


Рис. 4.8. Пример некоторых рассчитанных структур малых наночастиц бора.

можно получить разложением гидрида алюминия в некоторых нагретых растворах. В таком случае с поверхностью наночастицы могут связываться молекулы растворителя, или может быть добавлено поверхностно активное вещество (ПАВ), такое как олеиновая кислота. ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем некоторого другого вещества. Химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы. Самособирающиеся монослои тоже могут быть использованы для покрытия наночастиц. Концепция самосборки будет подробнее обсуждаться в последующих главах. Наночастицы золота можно пассивировать самособранным слоем, используя октадецилтиол ( $C_{18}H_{37}S - Au$ ). Здесь длинная углеводородная цепочка привязывается за один конец тиоловой группой SH к наночастице золота с образованием сильной связи S – Au. Притяжение между молекулами приводит к их симметрично упорядоченному расположению вокруг частицы. Такое симметричное расположение молекул вокруг частицы характерно для самосборных монослоев.

**Таблица 4.1.** Вычисленные энергии связи на один атом и межатомные расстояния для некоторых наночастиц алюминия в сравнении со значениями для объемного образца

Кластер	Энергия связи (эВ)	Расстояние (Å)
$Al_{13}$	2,77	2,814
$Al_{13}^-$	3,10	2,75
Объемный Al	3,39	2,86

#### 4.2.4. Электронная структура

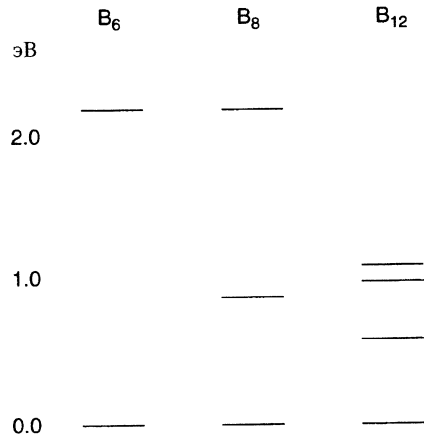
Когда атомы формируют решетку, их дискретные энергетические уровни рашепляются в энергетические зоны. Термин плотность состояний означает количество энергетических уровней в заданном интервале энергий. В металле верхняя энергетическая зона заполнена не до конца. В случае полупроводника верхняя занятая зона, называемая валентной, заполнена до конца и отделяется от следующей, пустой зоны небольшим промежутком, называемым щелью. Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости – верхней зоне, содержащей электроны – радикально меняется. Непрерывная плотность состояний в зоне заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут оказаться больше, чем тепловая энергия  $k_B T$ , что приводит к образованию щели. Изменения электронной структуры при переходе от объемного кристалла к большому кластеру, а затем – к маленькому кластеру с размерами меньше 15 атомов, показаны на рис. 4.9. Маленький кластер аналогичен молекуле с ее дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями. В конце концов, можно уменьшить кластер до размеров, при которых расстояние между противоположными гранями приблизится



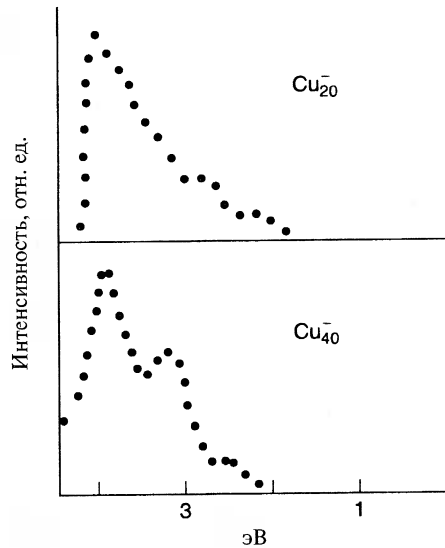
**Рис. 4.9.** Пример изменения уровней энергии металла при уменьшении количества атомов: (а) – валентная зона объемного металла; (б) – в большом кластере из 100 атомов возникает запрещенная зона; (в) – маленький кластер, состоящий из трех атомов.

к длине волны электрона. В таком случае энергетические уровни могут быть получены путем рассмотрения квантовой задачи о частице в потенциальном ящике. Это называется квантовым размерным эффектом. Появление новых электронных свойств можно понять в терминах принципа неопределенности Гейзенберга, утверждающего, что чем лучше электрон локализован в пространстве, тем шире будет диапазон его импульса. Средняя энергия будет определяться не столько химической природой атомов, сколько размером частицы. Интересно отметить, что квантовый размерный эффект появляется в полупроводниках при больших размерах, чем в металлах, из-за большей длины волны электронов и дырок в полупроводниках. В полупроводниках длина волны может достигать микрона, в то время как в металлах она составляет порядка 0.5 нм.

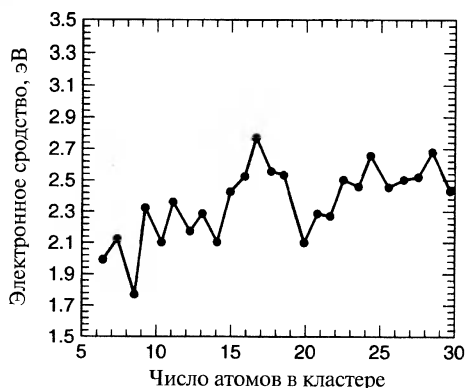
Цвет материала определяется длиной световых волн, которые он поглощает. Поглощение происходит вследствие возбуждения электронов фотонами



**Рис. 4.10.** Вычисления энергии возбужденных состояний наночастиц  $B_6$ ,  $B_8$  и  $B_{12}$  по методу функционалов плотности. Индуцируемые светом переходы между нижним и вышележащими уровнями определяют цвет наночастицы.



**Рис. 4.11.** УФ фотоэлектронный спектр валентной зоны наночастиц меди из 20 и 40 атомов.



**Рис. 4.12.** Зависимость измеренных значений электронного сродства меди от размеров наночастицы.

падающего света с нижних, заполненных энергетических уровней материала на незаполненные верхние. Кластеры разных размеров имеют разную электронную структуру и, соответственно, разные расстояния между уровнями. На рис. 4.10 показано сравнение вычисленных энергетических уровней некоторых возбужденных состояний кластеров бора  $B_6$ ,  $B_8$  и  $B_{12}$ , где видна разница в расстояниях между уровнями. Индуцированные светом переходы между этими уровнями определяют цвет материала. Это означает, что кластеры разных размеров могут отличаться по цвету, и размер кластера можно использовать при проектировании цвета материалов. Этот вопрос будет далее обсуждаться при рассмотрении кластеров полупроводников.

Одним из методов изучения электронной структуры наночастиц является УФ электронная спектроскопия, подробно описанная в Главе 3. Падающие УФ фотоны выбивают электроны с внешних валентных уровней атома, а далее измеряется количество и энергия таких электронов. Результатами этих измерений является зависимость количества выбитых электронов с данной энергией от значения энергии. Так как кластеры имеют дискретный спектр уровней, зависимость будет иметь вид пиков, разделенных пустыми участками, соответствующими промежуткам между энергетическими уровнями кластеров. На рис. 4.11 представлен УФ фотоэлектронный спектр внешних уровней медных кластеров из 20 и 40 атомов. Ясно видно, что электронная структура верхней зоны зависит от размера кластера. Энергия самого низкого пика является мерой электронного сродства кластера. Сродство к электрону определяется как уменьшение электронной энергии кластера при добавлении к нему одного электрона. На рис. 4.12 показан график зависимости электронного сродства кластеров меди от его размера, так же демонстрирующий пики при определенных размерах кластеров.

#### 4.2.5. Реакционная способность

Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна зависеть от ее размеров. Этот факт имеет большое значение для проектирования катализаторов.

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства влияния размеров на реакционную способность наночастиц. Химическое взаимодействие мелких частичек с различными газами можно изучать на установке, показанной



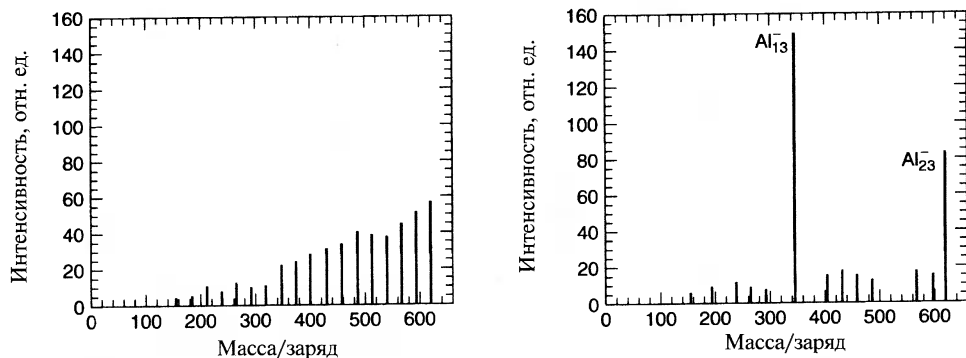


Рис. 4.13. Масс спектры наночастиц алюминия до (слева) и после (справа) воздействия газообразного кислорода.

на рис. 4.2, если вводить газы, такие как кислород, в область потока кластеров. Лазерный луч, нацеленный на металлический диск, создает металлические частицы, уносимые затем потоком гелия к масс-спектрометру. Ниже по потоку частиц перед входом в масс-спектрометр вводятся различные газы, как показано на схеме. На рис. 4.13 показаны данные, полученные при изучении взаимодействия наночастиц алюминия с кислородом. Верхний рисунок — это масс-спектр частиц до ввода кислорода. Нижний спектр относится к частицам, получившимся после введения кислорода в камеру. Из этих данных видно, что два пика существенно выросли, в то время как некоторые пики (12, 14, 19 и 20) исчезли. Пики  $Al_{13}$  и  $Al_{23}$  существенно усилились, а пики с  $Al_{15}$  по  $Al_{22}$  ослабли.

Такие результаты являются явным свидетельством зависимости реакционной способности алюминиевых кластеров от количества атомов в них. Аналогичная зависимость от размера наблюдается и для реакционной способности других металлов. На рис. 4.14 приведен график зависимости скорости реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа, откуда видно, что частицы, состоящие из 10 атомов и более чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные. Группа в Национальном Исследовательском Институте в Осаке (Япония) обнаружила появление высокой каталитической активности у наночастиц золота с размером менее 3-5 нм, имеющих, в отличие от ГЦК-решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру. Эта работа привела к созданию освежителей воздуха на основе золотых наночастиц на  $Fe_2O_3$  подложке.

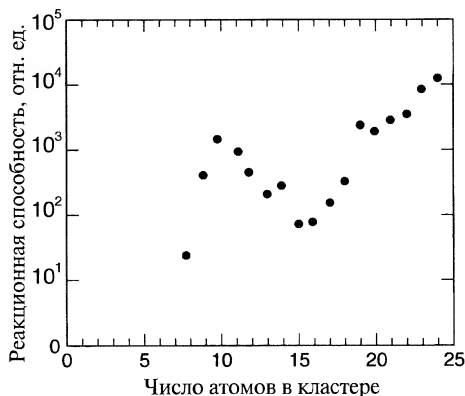


Рис. 4.14. Скорость реакции газообразного водорода с наночастицами железа в зависимости от размеров частиц.

#### 4.2.6. Флуктуации

У очень маленьких наночастиц все или почти все атомы находятся на поверхности, как видно из схем на рис. 4.6 и 4.8. Колебания поверхностных атомов ограничены соседями слабее, чем колебания внутренних, так что они могут сильнее отклоняться от своих равновесных положений. Это приводит к изменениям в структуре частицы. С помощью электронного микроскопа наблюдались изменения геометрии кластеров золота со временем. Кластеры золота радиусом 10-100 Å создавались в вакууме и осаждались на кремниевую подложку, которая затем покрывалась пленкой  $\text{SiO}_2$ . Последовательность изображений наночастицы золота, полученных на электронном микроскопе, показана на рис. 4.15, на котором видна серия трансформаций структуры, вызванных флуктуациями. При повышении температуры эти флуктуации могут привести к исчезновению порядка и формированию агрегата атомов, похожего на каплю жидкости.

#### 4.2.7. Магнитные кластеры

Электрон в атоме можно рассматривать как точечный заряд, вращающийся вокруг ядра, хотя, строго говоря, это утверждение не верно и может привести к ошибочным предсказаниям некоторых свойств. Электрон при таком движении обладает угловым, или вращательным, моментом и создает магнитное поле (за исключением  $s$ -состояний). Картина магнитного поля при таком движении сходна с полем стержневого магнита. Говорят, что электрон обладает орбитальным магнитным моментом. Существует и другой вклад в магнитный момент, возникающий вследствие того, что электрон имеет спин. В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферический заряд, вращающийся вокруг некоей оси. Таким образом, для получения полного магнитного момента электрона следует сложить спиновый и ор-

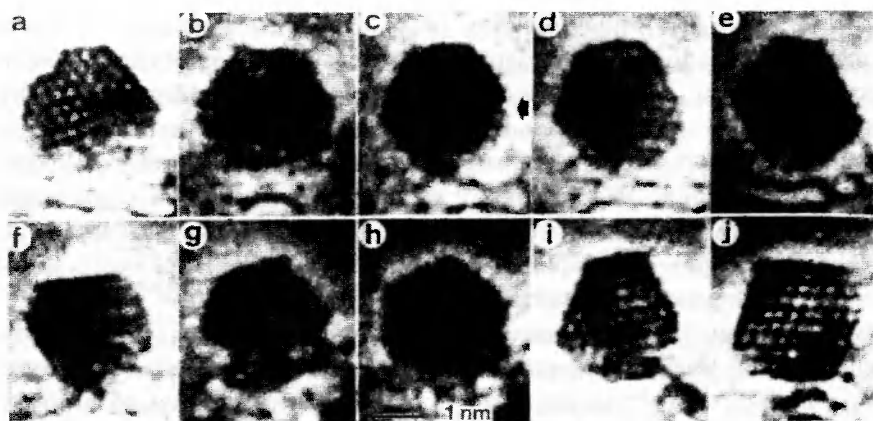
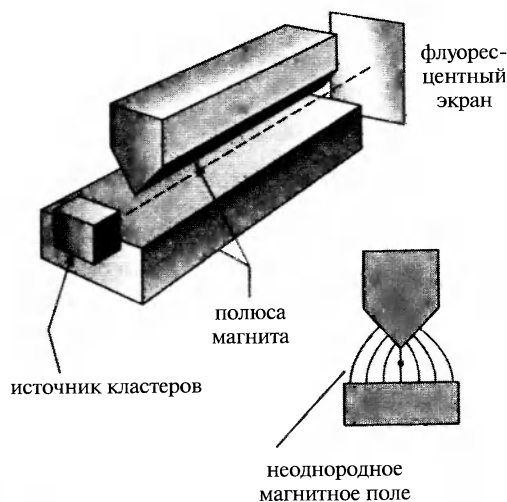
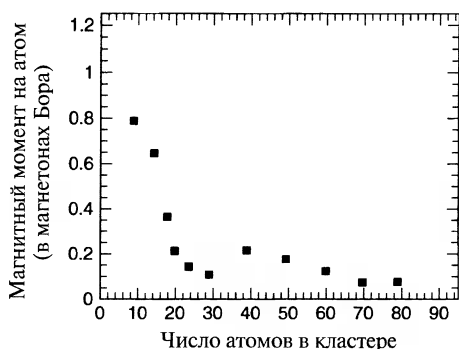


Рис. 4.15. Последовательность снимков наночастицы золота, состоящей из примерно 460 атомов, сделанных на электронном микроскопе в различные моменты времени. Видны флуктуационные изменения структуры.

битальный магнитный моменты. Полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. В первом приближении ядерным магнитным моментом можно пренебречь ввиду его малости. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, магнитные моменты последних попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Таким образом, большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента, однако существуют ионы переходных элементов, таких как железо, марганец и кобальт, у которых внутренние  $d$  орбитали заполнены лишь частично, а, следовательно, эти ионы обладают ненулевым магнитным моментом. Кристаллы из таких атомов могут быть ферромагнитными, если магнитные моменты всех атомов направлены одинаково. В этом параграфе будут обсуждаться магнитные свойства нанокластеров из атомов металлов, имеющих магнитный момент. В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом; говорят, что он намагничен. Магнитный момент таких кластеров можно измерить в опыте Штерна-Герлаха, проиллюстрированном на рис. 4.16. Кластерные частицы направляют в область неоднородного магнитного поля, разделяющего частицы в соответствии с проекцией их магнитного момента. Используя известные величины напряженности и градиента поля по результатам такого разделения можно определить магнитный момент частиц. Однако, измеренный магнитный момент магнитных частиц обычно оказывается меньше, чем ожидается при полностью сонаправленном положении элементарных моментов в кластере. Атомы в кластере колеблются, причем энергия колебаний увеличивается с ростом температуры. Эти колебания вызывают некоторое разупорядочивание магнитных моментов отдельных атомов кластера, так что его полный магнитный момент становится меньше, чем он был бы в случае строго параллельного положения всех атомов. Магнитный момент отдельного кластера взаимодействует с приложенным постоянным полем таким образом, что его расположение по полю становится



**Рис. 4.16.** Иллюстрация измерения магнитного момента наночастицы в опыте Штерна-Герлаха. Пучок металлических кластеров из источника направляется между полюсами постоянных магнитов, форма которых выбрана так, чтобы получить постоянный градиент магнитного поля, в котором на магнитный дипольный момент частицы действует сила, отклоняющая пучок. По этому отклонению, измеряемому на фотопластинке или флуоресцентном экране, можно определить магнитный момент частиц.

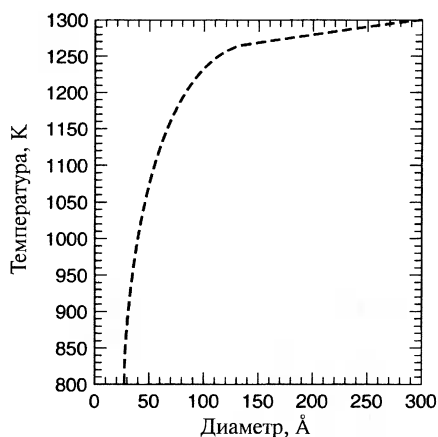


**Рис. 4.17.** Зависимость магнитного момента атомов в наночастицах рения от количества атомов в них.

Одно из наиболее интересных наблюдавшихся свойств наночастиц — это наличие полного магнитного момента у кластера, состоящего из немагнитных атомов. Например, кластеры рения демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента, если в них меньше 20 атомов. На рис. 4.17 показана зависимость магнитного момента от размера рениевого кластера. Магнитный момент велик при  $n$  меньше 15.

#### 4.2.8. Переход от макро— к нано-

При каком количестве атомов кластер начинает вести себя как объемное вещество? Для кластера менее 100 атомов энергия ионизации, т.е. энергия, необходимая для удаления из кластера одного электрона, отличается от работы выхода. Работой выхода называется энергия, необходимая для удаления электрона из объемного вещества.



**Рис. 4.18.** Температура плавления наночастиц золота от диаметра наночастицы ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$ )

более вероятным, чем против поля. Полный магнитный момент понижается при повышении температуры, точнее он обратно пропорционален температуре. Этот эффект называют суперпарамагнетизмом. Когда энергия взаимодействия магнитного момента кластера с приложенным магнитным полем больше энергии колебаний, усреднения из-за осцилляций не происходит, зато происходит усреднение из-за вращения кластера как целого. Такая ситуация называется магнетизмом замороженных моментов.

Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера более 1000 атомов. На рис. 4.18 показана зависимость температуры плавления наночастиц золота в зависимости от их диаметра. Среднее расстояние между атомами в кластере меди приближается к значению в объемном материале при размерах кластера около 100 атомов. Вообще оказывается, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при разных размерах кластера.

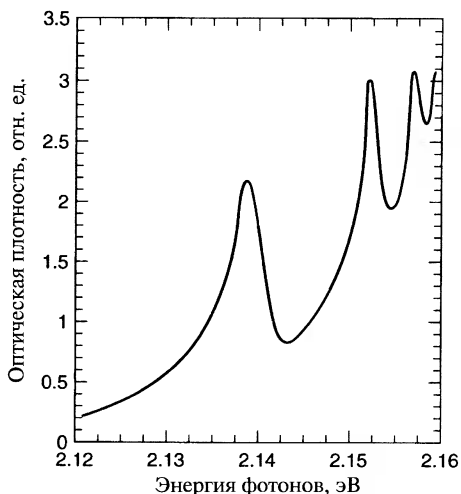
Размеры кластера, при которых происходит переход к поведению объемного материала, оказывается зависящим от измеряемой характеристики.

## 4.3. Полупроводниковые наночастицы

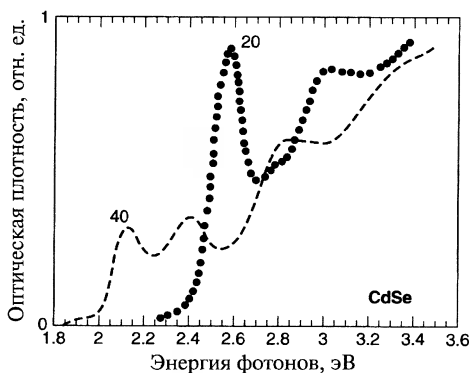
### 4.3.1. Оптические свойства

Наночастицы веществ, являющихся в обычных условиях полупроводниками, изучались особенно интенсивно. Множество исследований касается их электронных свойств, что объясняется использованием таких частиц в качестве квантовых точек. Название этого раздела — полупроводниковые наночастицы — несколько обманчиво. Наночастицы германия или кремния сами по себе не являются полупроводниками. Наночастица  $Si_n$  может образовываться при лазерном испарении кремниевой подложки в потоке гелия. При фотолизе пучка нейтральных кластеров ультрафиолетовым лазером кластеры ионизируются, и их отношение массы к заряду может быть измерено масс-спектрометром. Замечательным свойством наночастиц полупроводящих материалов является резко выраженное отличие их оптических свойств от свойств объемного материала. Оптические спектры поглощения существенно сдвигаются в голубую сторону (в сторону уменьшения длин волн) при уменьшении размеров частиц.

Связанная электрон-дырочная пара, называемая экситоном, в объемном полупроводнике может образоваться под действием фотона с энергией больше ширины щели для данного вещества. Щель — это интервал энергий между верхним заполненным энергетическим уровнем валентной зоны и ближайшим над ним незаполненным уровнем зоны проводимости. Фотон возбуждает электрон из заполненной зоны в вышележащую незаполненную. В результате образуется дырка в ранее заполненной валентной зоне, что соответствует электрону с положительным эффективным зарядом. Из-за кулоновского притяжения между положительной дыркой и отрицательным электроном образуется связанная пара, называемая экситоном, которая может перемещаться по кристаллу. Электрон и дырка находятся на расстоянии многих параметров решетки. Присутствие экситонов оказывает сильное влияние на электронные свойства полупроводников и их оптическое поглощение. Экситон можно рассматривать как водородоподобный атом, структура уровней энергии которого аналогична атому водорода, но с меньшим масштабом по энергиям, как объяснено в параграфе 2.3.3. Вызванные светом переходы между этими водородоподобными уровнями приводят к сериям линий в спектре поглощения, которые можно нумеровать по главным квантовым числам уровней атома водорода. На рис. 4.19 показан оптический спектр поглощения оксида меди ( $Cu_2O$ ), на котором виден спектр поглощения экситонов. Особенно интересным оказывается то, что происходит при уменьшении масштабов наночастиц до размеров, меньших или сравнимых с радиусом электрон-дырочной пары. Возможны две ситуации, называемые режимами слабой и сильной локализации. В режиме слабой локализации радиус частицы больше радиуса



**Рис. 4.19.** Спектр оптического поглощения водородоподобных переходов экситона в  $\text{Si}_2\text{O}$ .



**Рис. 4.20.** Спектр оптического поглощения наночастиц CdSe размером 20 Å и 40 Å.

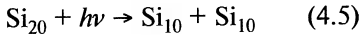
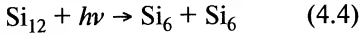
ются друг к другу, что ведет к изменению расстояний между энергетическими уровнями. Более подробно этот предмет будет обсуждаться в Главе 9.

### 4.3.2. Фотофрагментация

При облучении лучом лазера с модулируемой добротностью на иттрий-алюминиевом гранате, допированном неодимом, наблюдалась фрагментация наночастиц кремния и германия. Продукты зависят от размера кластера, интенсивности светового пучка и длины волны. На рис. 4.21 показана зависимость сечения фотофрагментации (меры вероятности развала кластера) под действием излу-

чистой энергии, но область перемещения экситона ограничена, что приводит к смещению спектра поглощения в голубую сторону. Когда радиус частицы меньше радиуса орбиты электрон-дырочной пары, движение электрона и дырки становятся независимыми и экситон перестает существовать. Электрон и дырка имеют собственные наборы энергетических уровней. Это также приводит к голубому смещению и к возникновению нового набора линий поглощения. На рис. 4.20 показан спектр поглощения наночастиц CdSe двух разных размеров, измеренный при температуре 10 К. Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы. Так как граница поглощения возникает из-за наличия щели, это означает, что щель увеличивается с уменьшением частицы. Отметим также увеличение интенсивности поглощения при уменьшении размеров наночастицы. Пики на больших энергиях связаны с экситонами, и они сдвигаются в голубую сторону при уменьшении размеров частицы. Эти эффекты объясняются вышеописанной локализацией экситонов. По существу, при уменьшении размеров частицы электрон и дырка приближа-

ния 532 нм лазера от размера фрагментов кремния. Из этого рисунка видно, что диссоциация частиц одних размеров более вероятна, чем других. Приведем некоторые из наблюдавшихся реакций деления



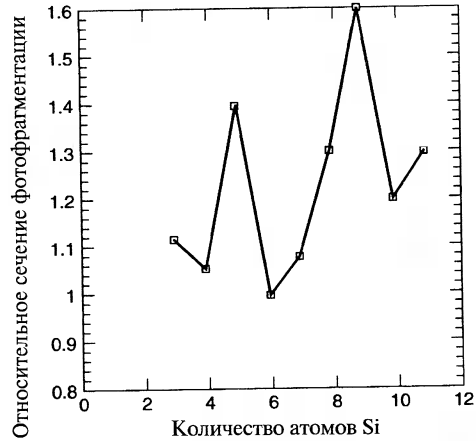
где  $h\nu$  – фотон световой энергии. Аналогичные результаты были получены и для наночастиц германия. При размерах частиц более 30 атомов наблюдалась фрагментация, происходящая взрывным образом.

### 4.3.3. Кулоновский взрыв

Множественная ионизация кластера вызывает его нестабильность, что приводит к очень быстрой высокоэнергичной диссоциации, или взрыву. Скорость разлета фрагментов в этом процессе очень высока. Такое явление называется кулоновским взрывом. Множественная ионизация кластера вызывает быстрое перераспределение зарядов на его атомах, делающее каждый атом более положительно заряженным. Если энергия электростатического отталкивания между атомами становится больше энергии связи, атомы быстро разлетаются друг от друга с большими скоростями. Минимальное количество атомов  $N$ , необходимое для стабильности кластера с зарядом  $Q$ , зависит от типа атомов и природы связи между атомами кластера. В Таблице 4.2 приведены наименьшие размеры дважды ионизированных кластеров разных типов атомов и молекул. Из нее также видно, что бо́льшие кластеры легче стабилизируются при высоких степенях ионизации. Кластеры инертных газов в среднем больше, так как составляющие их атомы имеют замкнутые оболочки и связываются намного более слабыми силами, называемыми силами Ван дер Ваальса.

**Таблица 4.2.** Некоторые примеры наименьших многократно ионизированных кластеров разных типов (меньшие кластеры разрываются)

Атом	Заряд		
	+2	+3	+4
Kr	Kr <sub>73</sub>		
Xe	Xe <sub>52</sub>	Xe <sub>114</sub>	Xe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
CO <sub>2</sub>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>44</sub>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>106</sub>	(CO <sub>2</sub> ) <sub>216</sub>
Si	Si <sub>3</sub>		
Au	Au <sub>3</sub>		
Pb	Pb <sub>7</sub>		



**Рис. 4.21.** Сечение фотодиссоциации наночастиц кремния в зависимости от количества атомов в частице.

Силы электростатического отталкивания могут превзойти силы притяжения между атомами кластера при получении кластером заряда в результате фотоионизации. Одно из наиболее ярких проявлений кулоновского взрыва описано в журнале Nature. Это наблюдение слияния ядер в дейтериевом кластере, облученном фемтосекундным лазерным импульсом (фемтосекунда равна  $10^{-15}$  секунды). Кластер получался обычным описанным выше образом и затем облучался высокоинтенсивным фемтосекундным лазерным импульсом. Фрагменты диссоциации имели энергии до одного миллиона электронвольт (МэВ). При соударении дейтериевых фрагментов их энергия была достаточной для инициации термоядерной реакции



При такой реакции высвобождается нейтрон с энергией 2,54 МэВ. Признаком, по которому была обнаружена реакция слияния, было детектирование таких нейтронов на сцинтиляционном детекторе в паре с фотоумножителем.

## 4.4. Кластеры атомов редких газов и молекулярные кластеры

### 4.4.1. Кластеры инертных газов

В Таблице 4.2 приведено несколько разных типов наночастиц. Кроме атомов металлов и полупроводников наночастицы могут состоять и из атомов благородных газов, таких как криптон и ксенон, и из молекул, например, воды. Кластеры ксенона получают адиабатическим расширением сверхзвуковой струи газа через тонкий капилляр в вакуум. Газ затем собирается в масс-спектрометр, где после ионизации электронным пучком измеряется отношение заряда к массе частиц. Как и в случае металлов, существуют магические числа, означающие что кластеры, состоящие из определенного количества атомов, более стабильны, чем другие. Наиболее стабильные кластеры ксенона состоят из 13, 19, 25, 55, 71, 87 и 147 атомов. Для кластеров аргона характерен тот же набор структурных магических чисел. Так как у атомов инертных газов электронные оболочки заполнены, их магические числа — это структурные магические числа, обсуждаемые в Главе 2. Силы, связывающие атомы инертных газов в кластере, слабее, чем в металле или полупроводнике. Хотя электронные оболочки атомов инертных газов заполнены, из-за движения электронов около атомов они могут иметь ненулевое мгновенное значение дипольного момента  $P_1$ . Электрический дипольный момент появляется, когда положительный и отрицательный заряды удалены на некоторое расстояние друг от друга. Такой диполь создает электрическое поле напряженностью  $2P_1/R_2^3$  в другом атоме, находящемся на расстоянии  $R$  от первого. В свою очередь, это индуцирует дипольный момент  $P_2$  во втором атоме, равный  $2\alpha P_1/R_2^3$ , где  $\alpha$  называется электронной поляризуемостью. Таким образом, два атома инертного газа создают притягивающий их друг к другу потенциал



$$U(R) = \frac{2P_1P_2}{R^3} = \frac{-4\alpha P_1^2}{R^6} \quad (4.7)$$

Этот потенциал известен как потенциал Ван дер Ваальса и применим на относительно больших расстояниях между атомами. При тесном сближении двух атомов возникает отталкивание между перекрывающимися электронными облаками. Экспериментально показано, что этот потенциал имеет вид  $B/R^{12}$ . Таким образом, полный потенциал взаимодействия двух атомов инертных газов имеет вид

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} \quad (4.8)$$

Этот потенциал, известный как потенциал Леннарда-Джонса, используется при вычислении структуры кластеров инертных газов. Сила взаимодействия, вызываемая этим потенциалом, равна нулю на равновесном расстоянии  $R_{min} = (2B/C)^{1/6}$ . На большем расстоянии она притягивает атомы, на меньшем — отталкивает. Обобщая вышесказанное, заметим, что эта сила слабее сил, связывающих в кластеры атомы металлов и полупроводников.

#### 4.4.2. Сверхтекучие кластеры

Кластеры атомов  $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ , образующиеся при свободном сверхзвуковом расширении струи газообразного гелия, изучались масс-спектрометрией, в результате чего были обнаружены магические числа при размерах кластера  $N = 7, 10, 14, 23, 30$  для  $^4\text{He}$  и  $N = 7, 10, 14, 21, 30$  для  $^3\text{He}$ . Одно из наиболее необычных свойств, демонстрируемых кластерами, — это сверхтекучесть кластеров гелия из 64 и 128 атомов. Сверхтекучесть имеет место вследствие разного поведения атомных частиц с полуцелым спином, называемых фермионами, и частиц с целым спином, называемых бозонами. Разница между ними заключается в правилах, по которым эти частицы распределяются по энергетическим уровням системы. Фермионы, например, электроны могут находиться на одном уровне в количестве не более двух, причем их спины при этом направлены противоположно друг другу. Бозоны, напротив, не имеют таких ограничений. Это означает, что при понижении температуры, когда частицы стремятся занять уровни все с меньшей и меньшей энергией, все бозоны могут оказаться на нижнем энергетическом

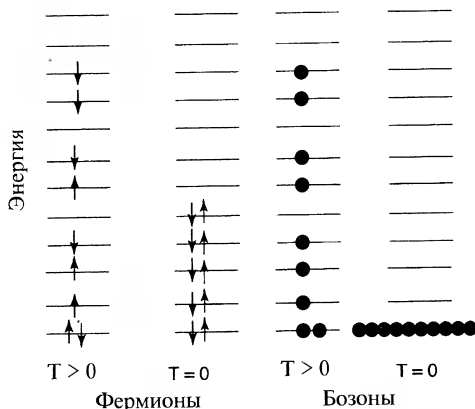
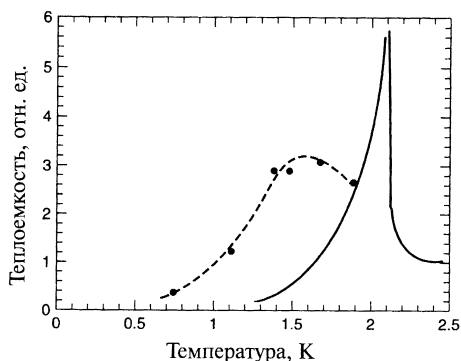
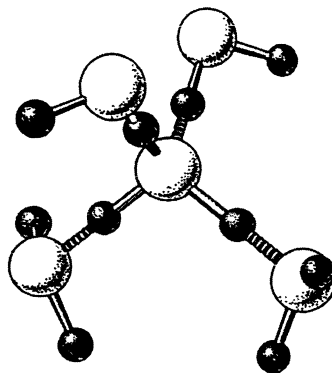


Рис. 4.22. Иллюстрация того, как бозоны и фермионы распределяются по энергетическим уровням при низких и высоких температурах.



**Рис. 4.23.** Зависимость удельной теплоемкости жидкого гелия и жидкости, состоящей из кластеров  $\text{He}_{64}$  (темные кружки), от температуры. Пик соответствует переходу в сверхтекучее состояние.



**Рис. 4.24.** Кластер из пяти молекул воды, удерживаемый водородными связями. Большие сферы представляют атомы кислорода, маленькие — водорода.

уровне, в то время как фермионы попарно занимают уровни снизу вверх. Иллюстрацию к вышесказанному можно увидеть на рис. 4.22. Ситуация, когда все бозоны находятся на нижнем уровне системы называется Бозе-конденсацией. При этом длина волны каждого бозона точно такая же, как и у любого другого, и все эти волны находятся в фазе. Когда происходит конденсация бозонов в жидком гелии-4 при температуре 2,2 К ( $\lambda$ -точка), гелий становится сверхтекучим, то есть его вязкость падает до нуля. При пропускании нормальной жидкости по длинной тонкой трубке она движется медленно из-за трения о стенки, а увеличение давления на одном конце трубки приводит к увеличению скорости потока. В сверхтекучем состоянии жидкость быстро движется по трубке, причем увеличение давления на одном конце трубки не увеличивает скорости жидкости в ней. Переход в сверхтекучее состояние при 2,2 К сопровождается расходимостью удельной теплоемкости и известен как лямбда-переход. Удельная теплоемкость — это количество тепла, необходимое для нагрева одного грамма вещества на один градус. На рис. 4.23 показан график температурной зависимости удельной теплоемкости объемного жидкого гелия и для жидкости, состоящей из кластеров, содержащих 64 атома гелия. Из рисунка видно, что кластеризованный гелий становится сверхтекучим при меньшей температуре, чем обычная жидкость  $^4\text{He}$ .

#### 4.4.3. Молекулярные кластеры

Некоторые молекулы тоже могут образовывать кластеры. Один из наиболее распространенных примеров такой среды — кластеризованная вода. С начала 70-х годов, то есть задолго до появления слова наночастица, было известно, что вода состоит не из изолированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Было показано, что широкий рамановский спектр растянутой O—H связи в молекуле воды в жидкой фазе на частотах  $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$  состоит из множества перекрывающихся пиков, как от изолированных молекул во-

ды, так и от молекул, связанных в кластеры посредством водородных связей. Атом водорода одной молекулы образует связь с атомом кислорода другой. На рис. 4.24 показана структура одного из таких водных кластеров. При нормальных условиях 80% молекул воды связано в кластеры, а при повышении температуры эти кластеры диссоциируют на отдельные молекулы. В комплексе, показанном на рисунке, атом водорода удален от двух атомов кислорода, связанных с ним, на разные расстояния. Интересно предсказание, что при давлении в ударной волне 9 ГПа может существовать новая форма воды, называемая водой с симметричными водородными связями, в которой атом водорода равноудален от двух атомов кислорода, т.е. связи гибридизируются. Возможно, что свойства такой воды будут отличаться от свойств обычной воды. Известны и другие примеры молекулярных кластеров, такие как  $(\text{NH}_3)_n^+$ ,  $(\text{CO}_2)_{44}$  и  $(\text{C}_4\text{H}_8)_{30}$ .

## 4.5. Методы синтеза

Ранее в этой главе уже описывался один метод создания наночастиц с помощью лазерного испарения, при котором лазерный луч высокой интенсивности, падая на металлический стержень, вызывает испарение атомов с его поверхности. При охлаждении эти атомы конденсируются в наночастицы. Существуют и другие способы образования наночастиц, некоторые из них будут описаны далее в этом разделе.

### 4.5.1. Высокочастотный индукционный нагрев

Рис. 4.25 иллюстрирует метод синтеза наночастиц с помощью плазмы, создаваемой радиочастотными нагревательными катушками. Изначально металл находится в виде прутка в откачанной камере. В процессе этот металл разогревается выше точки испарения высоковольтными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся снаружи вакуумированной камеры вблизи пестика. Затем в систему впускается гелий, что приводит к образованию к области катушек высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла, и эти комплексы диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы. Частицы обычно пассивируют введением какого-либо газа,

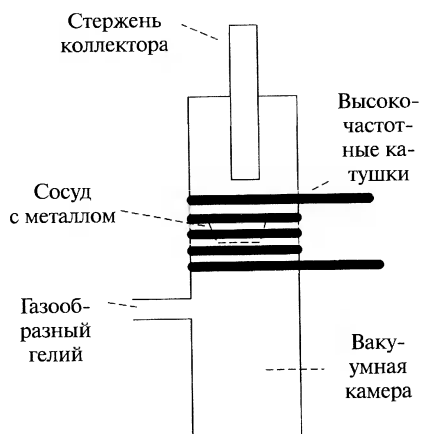


Рис. 4.25. Схема установки для получения наночастиц с помощью плазмы, разогреваемой высокочастотным полем.

например кислорода. В случае наночастиц алюминия кислород формирует слой оксида алюминия на поверхности частицы.

#### 4.5.2. Химические методы

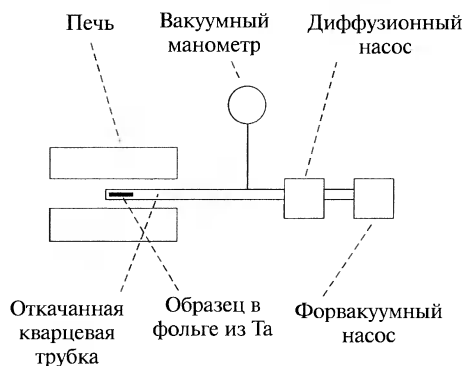
Вероятно, самыми полезными методами синтеза, в смысле потенциала крупномасштабного применения, являются химические методы. Существует много разных химических методов, которые можно использовать для получения наночастиц металла, ниже будут приведены некоторые примеры. Для получения наночастиц могут применяться несколько типов восстановителей, например  $\text{NaBEt}_3\text{H}$ ,  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  и  $\text{NaBH}_4$ , где Et – этиловый радикал ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ). Например, наночастицы молибдена (Mo) можно приготовить восстановлением с помощью  $\text{NaBEt}_3\text{H}$  растворенной в толуоле соли молибдена. Эта реакция дает хороший выход наночастиц молибдена с размерами 1-5 нм. Уравнение реакции записывается как



Наночастицы алюминия можно получать разложением  $\text{Me}_2\text{EtAlH}_3$  в толуоле с последующим нагревом до  $105^\circ\text{C}$  в течение двух часов (Me означает метил,  $-\text{CH}_3$ ). В качестве катализатора этой реакции используется изопропоксид титана. Выбор катализатора определяет размер образующихся наночастиц. Например, 80-нанометровые частицы можно получить при использовании титана. Для предотвращения слипания наночастиц в раствор также могут быть добавлены поверхностно активные вещества, например олеиновая кислота.

#### 4.5.3. Термолиз

Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или металлоорганические соединения.



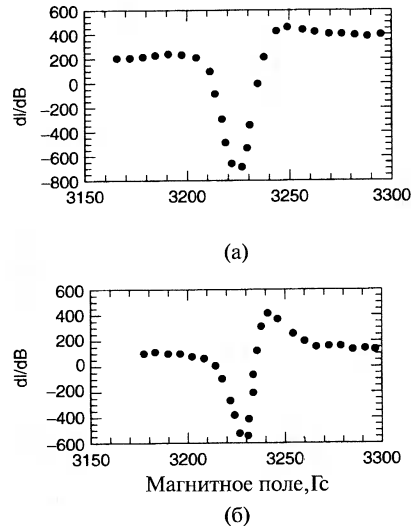
**Рис. 4.26.** Установка для получения наночастиц металла путем термического разложения твердого вещества, содержащего катионы металла, молекулярные анионы или металлоорганические соединения.

Такой процесс называется термолизом. Например, малые частицы лития можно получить разложением азид лития  $\text{LiN}_3$ . Вещество помещается в откачанную кварцевую трубку и нагревается до  $400^\circ\text{C}$  в установке, показанной на рис. 4.26. При температуре около  $370^\circ\text{C}$  азид разлагается с выделением газообразного  $\text{N}_2$ , что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве. Через несколько минут давление падает до первоначального уровня, показывая,

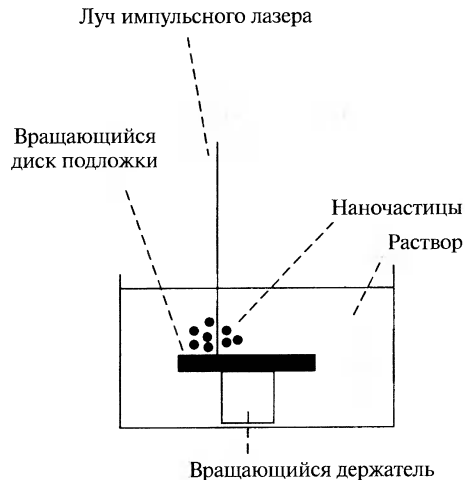


что весь  $N_2$  удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в маленькие коллоидные металлические частицы. Таким методом можно получить частицы с размерами менее 5 нм. Частицы можно пассивировать, вводя в камеру соответствующий газ.

Наличие таких наночастиц детектируется методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) электронов проводимости металлических частиц. Методом ЭПР, более подробно описанным в Главе 3, измеряют поглощение энергии микроволнового излучения, что происходит вследствие индуцируемых излучением переходов между спиновыми состояниями  $m_s$ , расщепленными постоянным магнитным полем. Обычно в экспериментах измеряется производная поглощения по плавно изменяющемуся магнитному полю. Из-за малой глубины проникновения волн микроволнового диапазона в металл обычно невозможно наблюдать ЭПР на электронах проводимости. Однако в образце, состоящем из наночастиц, площадь поверхности много больше, а размеры частиц порядка глубины проникновения, что делает возможным регистрировать сигнал от электронов проводимости. Обычно производная ЭПР сигнала весьма симметрична, но в случае электронов проводимости релаксационные явления делают линии сильно ассиметричными. Степень этой ассиметрии определяется малостью размеров частиц. Как показано на рис. 4.27, на котором приведены ЭПР-спектры приготовленных термолизом частиц лития, полученные при 300 К и 70 К, ассиметрия заметно зависит от температуры. По сдвигу  $g$ -фактора и ширине линии спектра можно оценить размер частиц.



**Рис. 4.27.** Спектры электронного парамагнитного резонанса электронов проводимости в наночастицах лития, полученных разложением  $LiN_3$ , при температурах (а) 300 К и (б) 77 К.



**Рис. 4.28.** Установка для получения наночастиц серебра импульсным лазером, с помощью которого производится локальный разогрев поверхности вращающегося диска. (Из Дж. Синх, Mater. Today 2, 10 (2001))

#### 4.5.4. Импульсные лазерные методы

Для получения наночастиц серебра использовали импульсный лазер (рис. 4.28). Раствор нитрата серебра и восстановителя протекал через смеситель, представляющий собой диск, вращающийся в растворе. Нитрат серебра реагировал с восстановителем в горячих областях с образованием наночастиц серебра, выделяемых впоследствии из раствора в центрифуге. На размер частиц можно влиять энергией лазерного луча и скоростью вращения диска. Этот метод обладает высокой производительностью, составляющей 2-3 г/мин.

#### 4.6. Заключение

В этой главе было представлено множество примеров, демонстрирующих, что физические, химические и электронные свойства наночастиц сильно зависят от количества и типа атомов, составляющих наночастицу. Например, цвет, реакционная способность, стабильность и магнитные свойства зависят от размера кластеров. В некоторых случаях наночастицы демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме, например магнетизм кластеров, состоящих из немагнитных атомов. Помимо постановки перед учеными новых задач, связанных с объяснением природы нового поведения, эти результаты имеют огромный потенциал использования на практике, позволяя выбирать свойства материала путем варьирования размерами частиц. Очевидно, что наноразмерные материалы могут быть основой для целого нового класса атомарно сконструированных материалов.

### Литература

- R. P. Anders et al., "Research Opportunities in Clusters and Cluster Assembled Materials", *J. Matter. Res.* 4, 704 (1989)
- W. A. De Heer, "Physics of Simple Metal Clusters", *Rev. Mod. Phys.* 65, 611 (1993)
- M. A. Duncan and D. H. Rouvray, "Microclusters", *Sci. Am.* 110 (Dec 1989)
- S. N. Khanna, *Handbook of Nano Phase Materials*, in A. N. Goldstein, ed., Marcel Dekker, New York, 1997, Chapter 1
- J. Lue, "A Review of Characterization and Physical Property Studies of Metallic Nanoparticles", *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1599 (2001)
- M. Morse, "Clusters of Transition Atoms", *Chem. Rev.* 86, 1049 (1986)
- S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1998

## ГЛАВА 5.

# УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

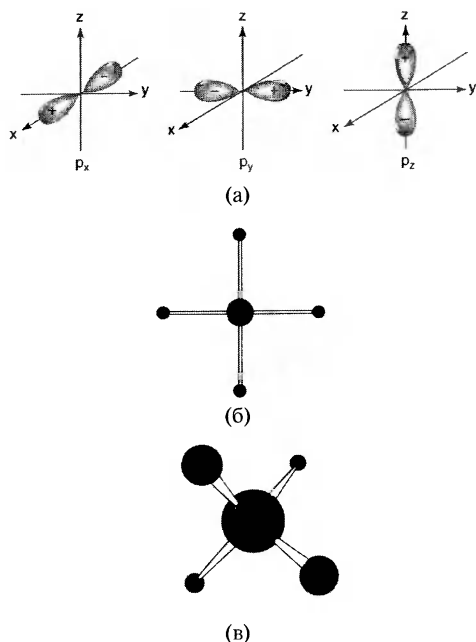
### 5.1. Введение

Глава посвящена рассмотрению разнообразных наноструктур углерода. Этот материал выделен в отдельную главу из-за уникальной природы углеродной связи и ее важной роли в формировании органических молекул (см. также Главу 12). Многообразная природа этой связи позволяет углероду образовывать одни из наиболее интересных наноструктур, а именно углеродные нанотрубки. Вероятно, потенциал использования углеродных нанотрубок превосходит потенциал любых других наноструктур, что также будет обсуждаться далее.

### 5.2. Углеродные молекулы

#### 5.2.1. Природа углеродной связи

Для понимания природы углеродной связи необходимо рассмотреть электронную структуру атома углерода. В нем имеется шесть электронов, которые в невозбужденном атоме находятся на низших энергетических уровнях. Когда атом углерода связан в молекуле с другими атомами, его электронная структура выглядит так:  $(1s)^2$ ,  $(2s)$ ,  $(2p_x)$ ,  $(2p_y)$ ,  $(2p_z)$ . На нижнем уровне  $1s$  с квантовым числом  $n = 1$  находятся два электрона с противоположно направленными спинами. Распределение заряда электрона в  $s$ -состоянии сферически симметрично. Эти  $1s$ -электроны не принимают участия в образовании химических связей. Остальные четыре электрона находятся на уровнях с  $n = 2$ : один — на сферически симметричной  $s$ -орбитали, три — на  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталях. Распределения заряда на  $p$ -орбиталях имеют сильно удлинненную в одном направлении форму и их оси взаимно перпендикулярны, как показано на рис. 5.1а. Внешняя  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали и формируют химические связи атома углерода с другими атомами. Распределения зарядов, связанных с этими орбиталями, смешиваются, или другими словами — перекрываются с распределениями зарядов каждого связанного с углеродом атома. В сущности можно рассматривать облако электронного заряда между двумя связанными атомами как клей, сцепляющий эти атомы. На основе таких упрощенных рассуждений молекула метана ( $\text{CH}_4$ ) могла бы иметь вид, показанный на рис. 5.1б, где все связи Н — С перпендикулярны друг другу. Однако в действительности структура молекулы метана не такая, а тетраэдрическая, с углами между углеродными связями, составляющими  $109^\circ 28'$ , как показано на рис. 5.1в. Этот факт объясняет концепция гибридизации. В атоме углерода разность энергий



**Рис. 5.1.** а) — схемы  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталей атома углерода. б) — структура молекулы метана  $\text{CH}_4$  в предположении того, что валентные орбитали углерода остаются чистыми  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -состояниями. в) — реальная структура молекулы метана, объясняющаяся на основе концепции  $sp^3$ -гибридизации.

фите и бензоле —  $120^\circ$ .

Твердый углерод имеет две основные формы, называемые аллотропными модификациями, — алмаз и графит. Они стабильны при комнатной температуре. Алмаз состоит из атомов углерода, тетраэдрически связанных друг с другом посредством  $sp^3$ -гибридизированных связей, образующих трехмерную сетку. У каждого атома углерода — четыре ближайших соседа. Графит имеет слоистую структуру, причем каждый слой образован шестиугольниками из атомов углерода, связанных посредством  $sp^2$ -гибридизированной связи, угол между которыми составляет  $120^\circ$ . У каждого атома углерода есть три ближайших соседа в плоскости слоя. Эти гексагональные слои связаны друг с другом относительно слабыми силами Ван дер Ваальса, описанными в предыдущей главе.

### 5.2.2. Новые углеродные структуры

До 1964 года считалось, что в углеводородах, то есть соединениях, содержащих только углерод и водород, невозможны никакие другие углы связей, кроме трех,

между  $2s$ - и  $2p$ - уровнями очень мала, что позволяет волновым функциям  $2s$ -состояния смешиваться с одной или несколькими волновыми функциями  $2p$ -состояния. Ненормализованная волновая функция  $\Psi$  валентного состояния может быть записана в виде:

$$\Psi = s + \lambda p, \quad (5.1)$$

где  $p$  означает смесь  $p_i$  орбиталей. При такой гибридизации направления лепестков  $p$ -орбиталей и угла между ними меняются. Углы зависят от относительного коэффициента смешивания  $\lambda$   $p$ -состояний с  $s$ -состояниями. В таблице 5.1 определены три вида гибридизации и даны углы между связями в разных случаях, составляющие  $180^\circ$ ,  $120^\circ$  и  $109^\circ 28'$  для линейной структуры ацетилена ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), планарной структуры этилена ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) и тетраэдрической структуры метана ( $\text{CH}_4$ ) соответственно. Обычно большинство углов между связями углерода в органических молекулах имеет именно эти значения. Например, угол углеродной связи в алмазе равен  $109^\circ$ , в гра-



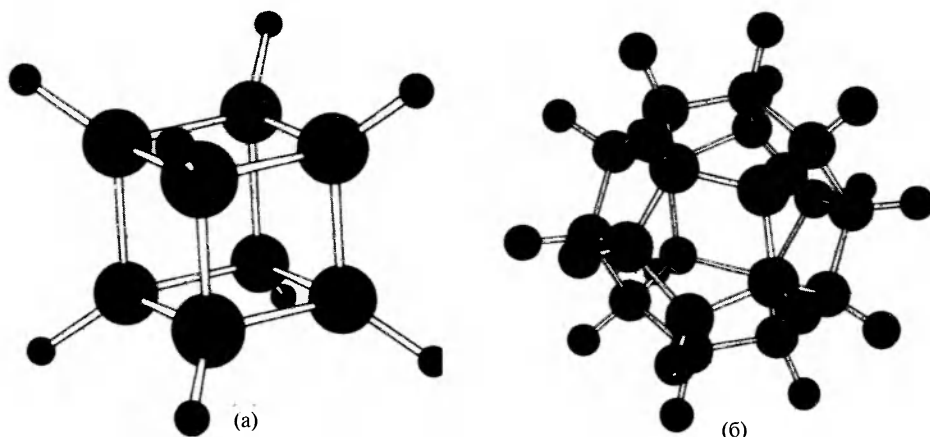


Рис. 5.2. а) – структура кубической углеводородной молекулы кубана  $C_8H_8$ , и б) – додекаэдрической молекулы  $C_{20}H_{20}$ .

представленных выше. В 1964 году Фил Итон из Чикагского университета синтезировал квадратную молекулу  $C_8H_8$ , представленную на рис. 5.2а, названную кубаном. В 1983 году Л. Палетт из университета Огайо синтезировал молекулу  $C_{20}H_{20}$  додекаэдрической формы, показанную на рис. 5.2б, которая образована соединением пятиугольников из углерода с углами между  $C - C$ -связями, составляющими от  $108^\circ$  до  $110^\circ$ . Синтез этих углеводородных молекул с углами, отличными от стандартных углов гибридизации, перечисленных в Таблице 5.1, был важным шагом на пути создания углеродных наноструктур, также требующих различных углов между связями.

Таблица 5.1. Типы *sp*-гибридизации, образующиеся углы между связями и примеры соответствующих молекул

Тип гибридизации	Диагональная $sp$	Тригональная $sp^2$	Тетраэдрическая $sp^3$
Орбитали, вовлеченные в связь	$s, p_x$	$s, p_x, p_y$	$s, p_x, p_y, p_z$
Пример	Ацетилен $C_2H_2$	Этилен $C_2H_4$	Метан $CH_4$
Значение $\lambda$	1	$2^{1/2}$	$3^{1/2}$
Угол связи	$180^\circ$	$120^\circ$	$109^\circ 28'$

## 5.3. Углеродные кластеры

### 5.3.1. Малые углеродные кластеры

Для получения кластеров углерода может быть использовано лазерное испарение углеродной подложки в потоке гелия с помощью установки, показанной на рис. 4.2. Пучок электронейтральных кластеров фотоионизируется ультрафиолетовым лазером и анализируется масс-спектрометром. На рис. 5.3 показан ти-

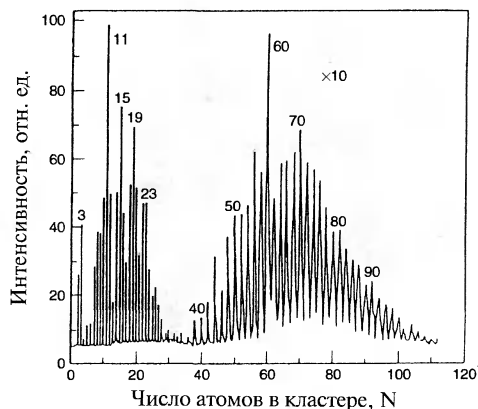


Рис. 5.3. Масс-спектр кластеров углерода. Выделяются пики фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

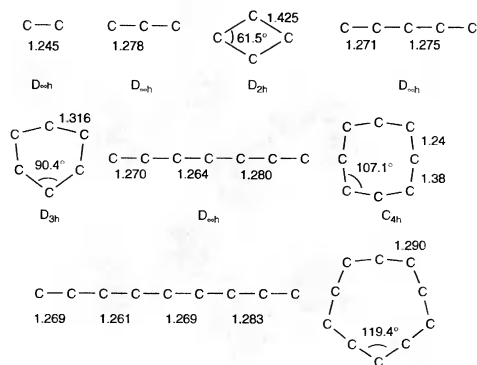


Рис. 5.4. Некоторые примеры структур малых углеродных кластеров.

пичный масс-спектр, полученный в подобном эксперименте. При количестве атомов  $N$  менее 30 образуются кластеры со всеми значениями  $N$ , хотя некоторые пики заметнее других. Вычисления структуры малых кластеров методом молекулярных орбиталей показывают, что такие кластеры имеют линейную или замкнутую неплоскую моноциклическую геометрию, показанную на рис. 5.4. Линейная структура с  $sp$ -гибридизацией наблюдается при нечетных значениях  $N$ , циклическая – при четных. Открытые структуры из 3, 11, 15, 19 и 23 атомов со стандартными углами наиболее заметны на спектре и, следовательно, более стабильны. Замкнутые структуры имеют углы между углеродными связями, отличающиеся от предсказаний обычной теории гибридизации. Отметим очень высокий пик на масс-спектре на рис. 5.3 при размере кластера  $N = 60$ . Объяснение этого пика и структуры соответствующей молекулы принесло Нобелевскую премию.

### 5.3.2. Открытие фуллерена $C_{60}$

Открытие молекулы, похожей на футбольный мяч и состоящей из 60 атомов углерода, явилось в некоторой степени случайным результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. Они были посвящены изучению поглощения света межзвездной пылью, т.е. малыми частицами вещества, находящимися в межзвездном и межгалактическом пространстве. При прохождении света удаленной звезды через космическое пространство его интенсивность уменьшается. Это явление называется оптическим поглощением и происходит вследствие поглощения и рассеяния света на межзвездной пыли, находящейся на пути распространения света от звезды к Земле. Ученые изучают это поглощение, измеряя интенсивность приходящего от звезд света на разных длинах волн, то есть разных цветов. В результате проведения подобных исследований выяснилось, что в ультрафиолетовом диапазоне поглощение увеличивается при дли-

нах волн около 220 нм (что соответствует энергии квантов 5,6 эВ). Это поглощение приписывалось рассеянию света на гипотетических малых частицах графита, находящихся в межзвездной среде. На рис. 5.5 показан график интенсивности поглощения света от энергии фотонов. Это объяснение оптического поглощения в области 220 нм среди астрономов считалось общепринятым.

Дональд Хаффман из Университета Аризоны и Вольфганг Кратчмер из Института Ядерной Физики имени Макса Планка в Гейдельберге не были удовлетворены этим объяснением и решили продолжить изучение вопроса. С помощью электрической дуги между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия они создали мельчайшие части-

цы сажи и осадил их на пластинку из кварцевого стекла. Для исследования осажденного графита применялись различные методики, такие как инфракрасная и рамановская спектроскопия, которые способны измерять колебательные частоты молекул. Они действительно обнаружили известные спектральные линии графита, но также и четыре дополнительные линии в ИК-диапазоне, происхождение которых не связано с графитом, что казалось очень странным.

Хотя похожую на футбольный мяч молекулу из 60 атомов углерода с химической формулой  $C_{60}$  химики-теоретики и предсказывали уже много лет назад, никаких доказательств ее существования обнаружено не было. Многие свойства этой молекулы были вычислены теоретиками, в том числе предсказан и вид инфракрасного спектра поглощения. К удивлению Хаффмана и Кратчмера, четыре наблюдаемых полосы поглощения осажденного «графитового» вещества хорошо соответствовали предсказанным для молекулы  $C_{60}$ . Может ли поглощение света звезд в ультрафиолетовом диапазоне вызываться молекулами  $C_{60}$ ? Для дальнейшего подтверждения ученые исследовали ИК-спектр поглощения частиц, образованных в дуге на электродах из изотопа  $^{13}C$ , составляющего 1% природного углерода, и сравнили его с первоначально полученным спектром частиц обычного  $^{12}C$  углерода. Хорошо известно, что такое изменение изотопа приведет к сдвигу ИК спектра на квадратный корень из отношения масс, что в данном случае составляет

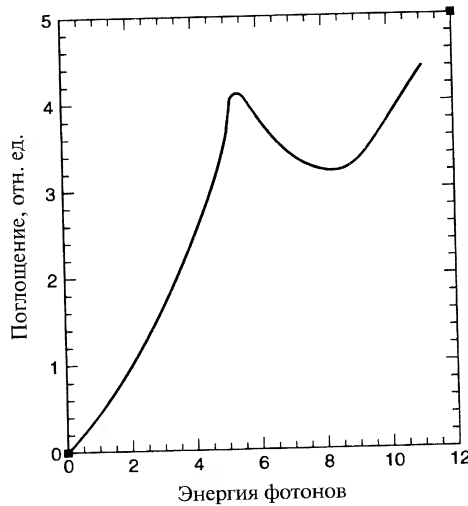


Рис. 5.5. Оптический спектр звездного света, прошедшего через межзвездную среду. Пик поглощения на 5,6 эВ возникает из-за поглощения фуллеренами  $C_{60}$ , присутствующими в межзвездной пыли.

$$\left(\frac{13}{12}\right)^{1/2} = 1.041 \quad (5.2)$$

т.е. сдвиг должен составить 4.1%. Это в точности соответствовало данным, полученным при выполнении эксперимента. Таким образом, исследователи получили надежное доказательство существования новой, интригующей воображение молекулы, состоящей из 60 атомов углерода, связанных в форме сферы. Для подтверждения этого вывода были использованы и другие экспериментальные методы, такие как масс-спектроскопия, и результаты были опубликованы в журнале *Nature* в 1990 году.

К открытию молекулы  $C_{60}$  приближались и другие группы исследователей, используя разные методы. По иронии судьбы эти исследования также были связаны с космологическими проблемами. Харольд Крото, химик из Университета Суссекса в Англии, был членом коллектива, изучавшего длинные линейные углеродные молекулы, такие как показанные на рис. 5.4, в космическом пространстве. Его интересовало происхождение таких молекул, и он предположил, что они образуются во внешних атмосферах звезд, называемых красными гигантами. Для проверки этой гипотезы он хотел воссоздать условия во внешних частях атмосферы звезды в лабораторных условиях с целью установления возможности образования в ней линейных углеродных цепочек. Он знал, что лазерные импульсы высокой энергии могут имитировать условия, в которых могут находиться горячие пары углерода во внешних слоях красных гигантов. Х. Крото связался с профессором Ричардом Смолли из Райсовского Университета (*Rice University*) в Хьюстоне, который собрал установку, показанную на рис. 4.2, для получения малых кластеров атомов при помощи высокоэнергетичных лазерных импульсов. В этом эксперименте графитовый диск разогревался лазерным лучом высокой интенсивности, что приводило к испарению углерода. Поток газообразного гелия подхватывал эти пары и уносил их из камеры через небольшое отверстие. Расширение газа охлаждало пары, и они конденсировались в виде малоатомных кластеров. Этот охлажденный поток кластеров затем сужался коллиматором и направлялся в масс-спектрометр — прибор, предназначенный для измерения массы молекул или кластеров. Выполнение этого эксперимента с графитовым диском привело к неожиданным результатам: масс-спектрометр зарегистрировал частицы с массовым числом 720, то есть частицы, состоящие из 60 атомов углерода с массой 12 атомных единиц каждый. Было найдено доказательство существования молекулы  $C_{60}$ ! Хотя данные этого эксперимента не дают информации о структуре углеродного кластера, авторы предположили, что молекула может быть сферической и построили ее геодезическую модель.

### 5.3.3. Структура $C_{60}$ и его кристаллов

Молекула  $C_{60}$  была названа фуллереном по имени архитектора и изобретателя Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего геодезический свод, напоминающий структуру  $C_{60}$ . Первоначально молекулу называли бакминстерфуллереном, но это название несколько неудобно, так что оно было сокращено до фуллере-

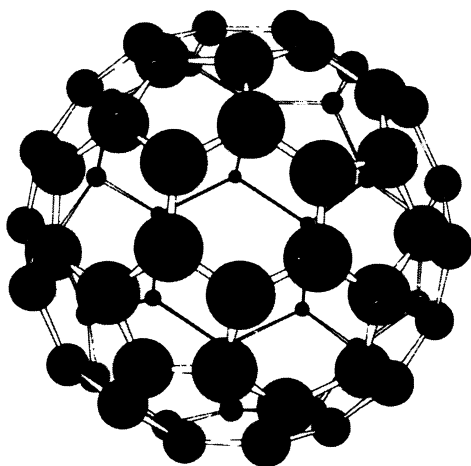


Рис. 5.6. Структура молекулы фуллерена  $C_{60}$ .

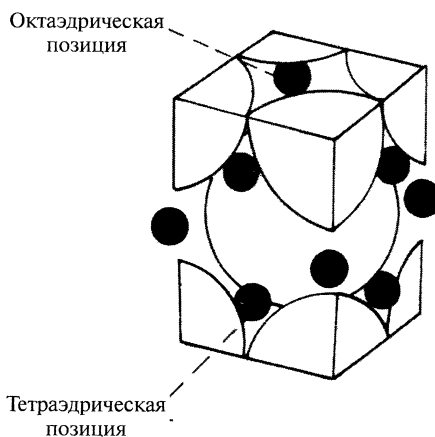


Рис. 5.7. Элементарная ячейка кристаллической решетки фуллерена  $C_{60}$  (большие шары), легированного щелочными атомами (темные кружки).

на. Схема молекулы показана на рис. 5.6. Она имеет 12 пентагональных (пятиугольных) и 20 гексагональных (шестиугольных) симметрично расположенных граней, образующих форму, близкую к шару. На самом деле, геометрия молекулы фуллерена ближе к форме футбольного мяча, также состоящего из пяти- и шестигранных фасеток. Эти шарообразные молекулы могут соединяться друг с другом в твердом теле с образованием гранецентрированной (ГЦК) кристаллической решетки, показанной на рис. 5.7. Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми Ван дер Ваальсовыми силами, составляет около 1 нм. Поскольку  $C_{60}$  растворим в бензоле, его монокристалл можно вырастить при медленном выпаривании раствора  $C_{60}$  в бензоле.

#### 5.3.4. $C_{60}$ , легированный щелочными металлами

В ГЦК-структуре фуллеренов 26% объема элементарной ячейки пустует, так что щелочные атомы могут легко разместиться в пустотах между сферическими молекулами вещества. Если кристаллы  $C_{60}$  и металлический калий поместить в откачанную трубку и нагреть до  $400^\circ\text{C}$ , пары калия диффундируют в пустоты с образованием соединения  $K_3C_{60}$ . Кристалл  $C_{60}$  – диэлектрик, а при легировании щелочными атомами становится проводником. На рис. 5.7 показано положение щелочных атомов в решетке, где они занимают два свободных тетраэдрических положения и большую октаэдрическую пустоту (в расчете на одну молекулу  $C_{60}$ ). В тетраэдрической позиции щелочной атом имеет четыре ближайших соседа из молекул  $C_{60}$ , а в октаэдрической – шесть. При легировании  $C_{60}$  калием до образования  $K_3C_{60}$  атомы калия ионизируются

до  $K^+$ , а их электроны связываются с  $C_{60}$ , который становится отрицательным ионом  $C_{60}^{3-}$ . Таким образом, каждая молекула  $C_{60}$  получает три лишних электрона, слабо связанных с молекулой и способных передвигаться по кристаллу, что делает  $C_{60}$  электропроводным. В таком случае говорят, что  $C_{60}$  допирован электронами.

### 5.3.5. Сверхпроводимость в $C_{60}$

Сверхпроводимость — это состояние вещества, при котором электрическое со-

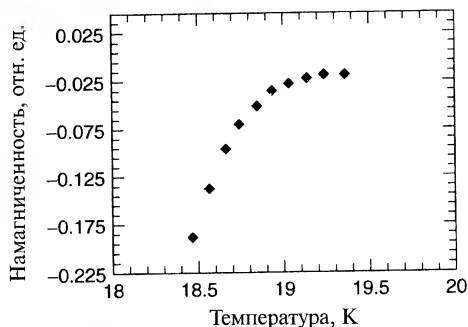


Рис. 5.8. Кривая намагничённости  $K_3C_{60}$  от температуры демонстрирует переход в сверхпроводящее состояние.

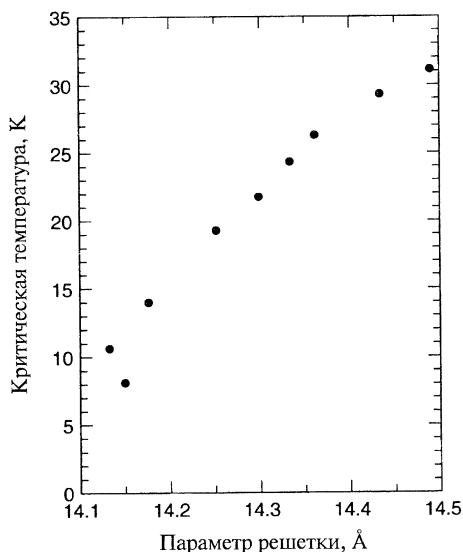


Рис. 5.9. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода соединения  $A_3C_{60}$  от параметра решетки, где  $A$  — щелочной атом ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$ ).

противление образца становится равным нулю, а магнитное поле в него проникать не может. Последнее проявляется как уменьшение магнитной восприимчивости  $\chi$  образца до значения  $\chi = -1$ . В 1991 году, когда А.Ф. Хебард с группой в Bell Telephone Laboratory залегировал кристалл  $C_{60}$  калием по вышеописанной методике и проверил полученное таким способом вещество на сверхпроводимость, то к всеобщему удивлению были найдены свидетельства перехода в сверхпроводящее состояние при температуре 18 К. На рис. 5.8 показано падение намагничённости, означающее присутствие сверхпроводящей фазы. Обнаружилось, что новый класс сверхпроводящих веществ имеет простую кубическую решетку и содержит всего два химических элемента. Вскоре после первого сообщения было обнаружено, что решетку можно легировать многими щелочными атомами, а температура сверхпроводящего перехода может быть поднята до 33 К для  $Cs_2RbC_{60}$ . При увеличении радиуса атома примеси параметр кубической решетки  $C_{60}$  увеличивается, а с ним увеличивается и критическая температура сверхпроводящего перехода. На рис. 5.9 показана зависимость температуры перехода от параметра решетки.

Выше уже упоминалось, что графит состоит из плоскопараллельных слоев атомов углерода. Между этими слоями возможно поместить другие атомы, что называется интерколляцией. При интерколлировании графита атомами калия кристалл графита становится сверхпроводящим при чрезвычайно низких температурах, составляющих несколько десятых кельвина.

### 5.3.6. Фуллерены с числом атомов, большим или меньшим 60

В масс-спектрах были обнаружены и фуллереновые молекулы с числом атомов больше, чем 60, такие как  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{80}$  и  $C_{84}$ . Додекаэдрическая молекула углерода  $C_{20}$  была синтезирована при диссоциации  $C_{20}HVG_{13}$  в газовой фазе. Молекула  $C_{36}H_4$  была получена путем испарения графита под действием импульсного лазера. Была обнаружена твердая фаза  $C_{22}$ , в которой молекулы  $C_{20}$  связаны промежуточным атомом углерода. Интересным аспектом существования таких меньших фуллеренов является предсказание того, что при соответствующем легировании они могут иметь высокие температуры сверхпроводящего перехода.

### 5.3.7. Неуглеродные шарообразные молекулы

Возможно ли существование шарообразных молекул из других атомов, например, кремния или азота? Исследователи в Японии сумели создать корзинообразные структуры из кремния. Однако в отличие от углерода один лишь кремний не может образовывать замкнутые структуры. Исследователи показали, что кремний может формировать замкнутую структуру вокруг атома вольфрама в виде гексагональной клетки. Потенциальными применениями таких структур являются компоненты квантовых компьютеров, химические катализаторы и новые сверхпроводники. Существует множество предсказанных на основе вычислений молекулярных орбиталей стабильных замкнутых структур из других атомов. Например, методом функционала плотности показано, что кластер  $N_{20}$  должен быть стабильным и иметь додекаэдрическую структуру, показанную на рис. 5.10. Вычисления также показали, что этот кластер будет очень мощным взрывчатым веществом, примерно в 3 раза мощнее наиболее энергоемких современных материалов. Однако синтез  $N_{20}$  может оказаться очень сложным.

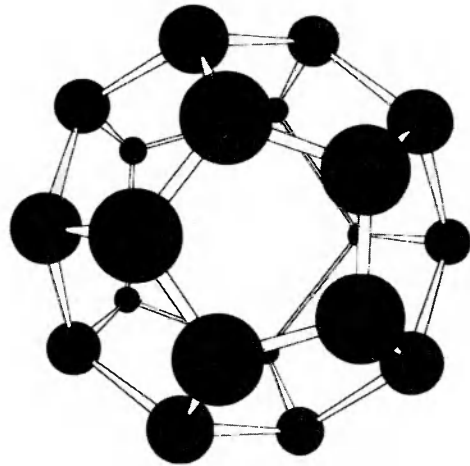


Рис. 5.10. Предсказанная структура молекулы  $N_{20}$ , вычисленная на основе теории функционала плотности.

## 5.4. Углеродные нанотрубки

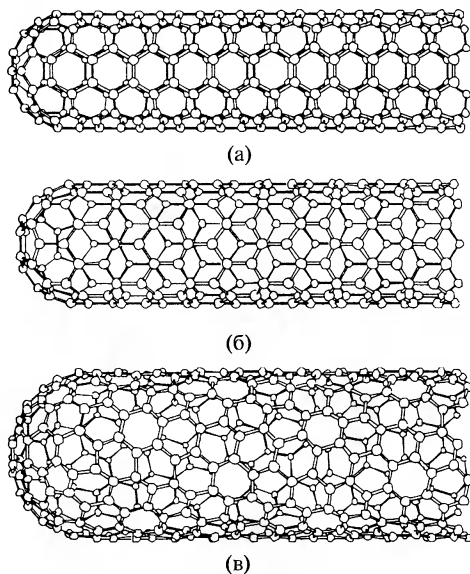
Возможно, более интересными наноструктурами с широким потенциалом применения являются углеродные нанотрубки. Углеродную нанотрубку можно представить себе как лист графита, свернутый в цилиндр. На рис. 5.11 показано несколько возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг разных осей. Однослойная нанотрубка может иметь диаметр 2 нм и длину 100 микрон, что делает ее квазиодномерной структурой, способной служить нанопроволокой.

### 5.4.1. Методы получения

Углеродные нанотрубки можно получить лазерным испарением, углеродной дугой и химическим осаждением паров. На рис. 5.12 показана установка для производства нанотрубок лазерным испарением. Кварцевая труба, содержащая газообразный аргон и мишень из графита, нагревается до 1200°C. Внутри трубки, но за пределами печи находится охлаждаемый водой медный коллектор. Графитовая мишень содержит небольшие количества кобальта и никеля, выступающие в качестве каталитических зародышей образования нанотрубок. При попадании высокоинтенсивного

пучка импульсного лазера на мишень графит испаряется. Поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10 - 20 нм и длиной 100 микрон.

Нанотрубки можно синтезировать, используя и углеродную дугу. К электродам из углерода диаметром 5 - 20 мм, разнесенным на расстояние около 1 мм, в потоке гелия при давлении 500 Торр прикладывается напряжение 20 - 25 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал. Для получения однослойных нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества кобальта, никеля или железа



**Рис. 5.11.** Примеры некоторых из возможных структур углеродных нанотрубок, зависящих от способа сворачивания графитового листа: (а) – кресельная структура, (б) – зигзагообразная структура, (в) – хиральная структура.



в качестве катализаторов. Если не использовать катализаторы, получаются вложенные или многослойные нанотрубки, то есть нанотрубка внутри нанотрубки, как показано на рис. 5.13. Дуговым методом можно получить однослойные нанотрубки диаметром 1 - 5 нм и длиной порядка 1 мкм.

Метод химического осаждения из паровой фазы заключается в разложении газообразного углеводорода, например, метана ( $\text{CH}_4$ ), при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . При разложении газа образуются свободные атомы углерода, конденсирующиеся затем на более холодной подложке, которая может содержать разнообразные катализаторы, такие как железо. Этот процесс позволяет получать продукт непрерывно и, возможно, является наиболее предпочтительным для увеличения масштабов при промышленном производстве.

Механизм роста нанотрубок до сих пор неясен. Так как для роста однослойных трубок необходим металлический катализатор, механизм должен объяснять роль атомов кобальта или никеля. Одно из предложений, называемое «механизмом скутера», состоит в том, что атомы металлического катализатора присоединяются к оборванным связям на открытом конце трубки и обегая ее по краю, способствуют захвату атомов углерода из паровой фазы и их встраиванию в стенку трубки.

Обычно при синтезе получается смесь нанотрубок разных типов с различным характером и величиной электропроводности. Группа из ИВМ разработала метод отделения полупроводящих нанотрубок от металлических. Для разделения смешанные пучки нанотрубок осаждают на кремниевую подложку, а затем на эти пучки напыляют металлические электроды. Используя подложку как электрод, на него подают небольшое напряжение смещения, запирающее полупроводниковые трубки и эффективно превращающее их в изоляторы. Затем между металлическими электродами прикладывается высокое напряжение, создающее боль-

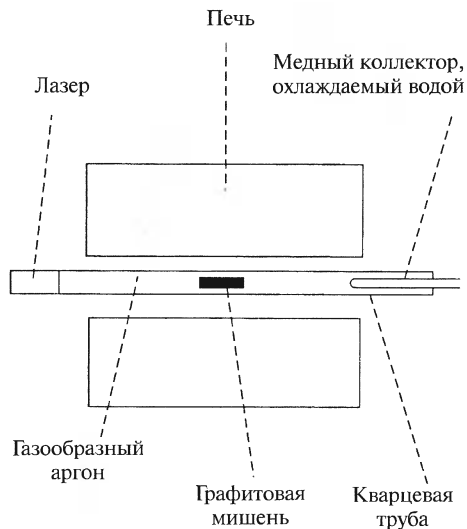


Рис. 5.12. Экспериментальная установка для синтеза углеродных нанотрубок лазерным испарением.

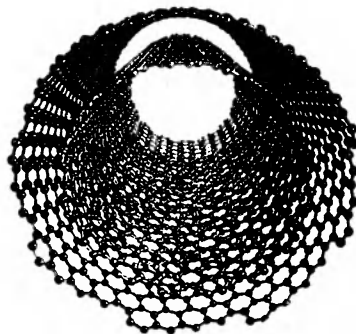


Рис. 5.13. Схема вложенных нанотрубок, когда одна трубка находится внутри другой.

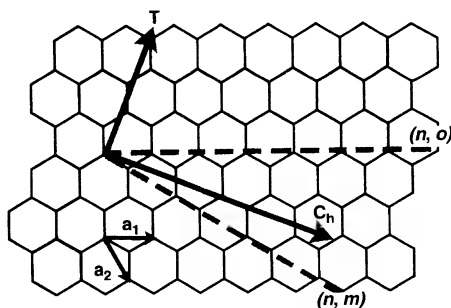


Рис. 5.14. На графитовом листе показаны базисные вектора  $a_1$  и  $a_2$  двумерной элементарной ячейки, направление оси  $T$ , вокруг которой сворачивается лист при образовании нанотрубки кресельной структуры, показанной на рис. 5.11а, и перпендикулярное вектору  $T$  направление  $C_n$  вдоль окружности трубки. При других ориентациях вектора  $T$  образуются зигзаговые и хиральные трубки, показанные на рис. 5.11б и 5.11в соответственно.

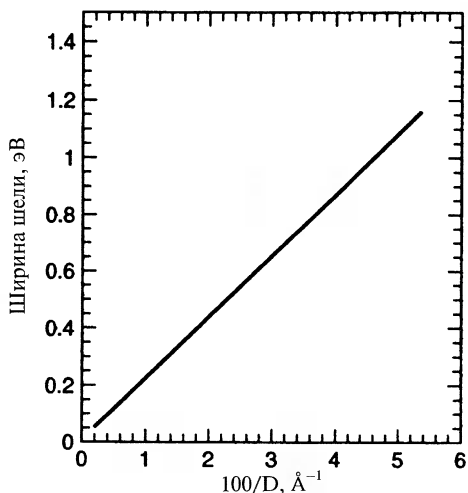


Рис. 5.15. Зависимость ширины запрещенной зоны полупроводящей хиральной нанотрубки от обратного диаметра трубки ( $10 \text{\AA} = 1 \text{ нм}$ ).

шой ток в металлических нанотрубках, что приводит к их испарению, после чего на подложке остаются только полупроводниковые нанотрубки.

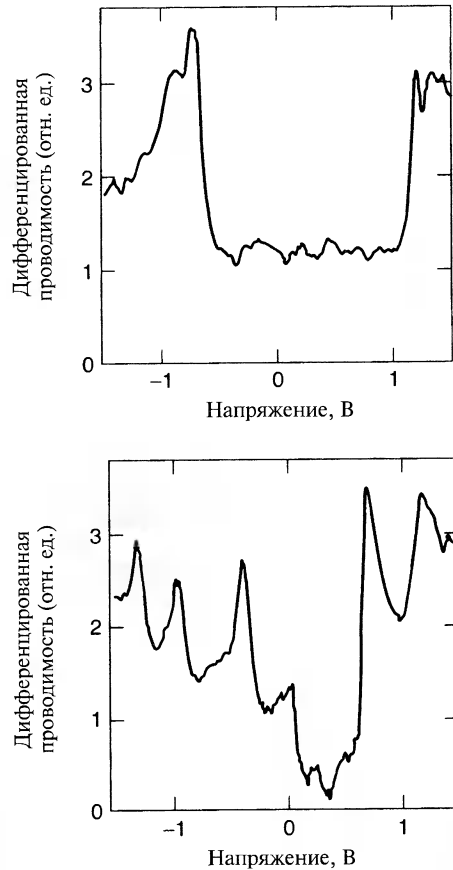
### 5.4.2. Структура

Углеродные нанотрубки могут иметь различную атомную структуру, причем трубки разной структуры имеют разные свойства. Хотя углеродные нанотрубки в действительности и не образуются путем сворачивания графитовых плоскостей, разные структуры трубок можно разъяснить, рассматривая мысленные способы сворачивания графитового листа в цилиндр. Так, например, нанотрубку можно получить сворачивая графитовый лист вокруг оси  $T$ , показанной на рис. 5.14. Вектор  $C_n$  перпендикулярен  $T$  и направлен вдоль окружности трубки. Три примера структуры нанотрубок, получающихся при сворачивании графитового листа вокруг вектора  $T$ , по разному ориентированного относительно базисных направлений графитовой плоскости, показаны на рис. 5.11. Когда вектор  $T$  перпендикулярен  $C - C$  связям в углеродных шестиугольниках, образуется структура, показанная на рис. 5.11а и называемая кресельной. Трубки, показанные на рис. 5.11б и 5.11в, называют соответственно трубками зигзаговой и хиральной структуры. Они образуются сворачиванием вокруг других ориентаций вектора  $T$  относительно графитового листа. Рассматривая трубку хиральной структуры, можно увидеть спиральный ряд атомов углерода. Обычно нанотрубки закрыты с обоих концов, что требует введения пятиугольных топологических структур на каждом конце цилиндра. По существу, трубка является цилиндром, каждый конец которого за-

крыт половинкой большой фуллереноподобной структуры. В случае одностенной нанотрубки на ее концах можно обнаружить металлические частицы, что свидетельствует в пользу каталитической роли атомов металла в формировании структуры трубки.

### 5.4.3. Электрические свойства

Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут быть металлическими или полупроводящими в зависимости от их диаметра и хиральности. Термин хиральность относится к направлению  $T$  сворачивания трубки относительно графитового листа, как описано выше. В результате синтеза обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства, и одна треть — металлические. Металлические трубки обычно имеют кресельную структуру, показанную на рис. 5.11а. На рис. 5.15 приведена зависимость ширины щели полупроводящих нанотрубок от их обратного диаметра, показывающая, что при увеличении диаметра трубки щель уменьшается. Для исследования электронной структуры углеродных нанотрубок использовалась сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) в режиме локальной электронной спектроскопии. В этих измерениях положение зонда фиксировалось над нанотрубкой, и регистрировалась зависимость туннельного тока  $I$  от напряжения  $V$ , приложенного между зондом и нанотрубкой. Найденная таким образом проводимость  $G = I/V$  напрямую связана с локальной плотностью электронных состояний (см. Главу 2). Она является мерой того, насколько близко уровни энергии лежат друг к другу. На рис. 5.16 показаны данные СТМ-спектроскопии в виде зависимости нормализованной дифференциальной проводимости  $(dI/dV)/(I/V)$  от приложенного между



**Рис. 5.16.** Зависимость нормализованной дифференциальной проводимости  $(dI/dV)/(I/V)$  от приложенного напряжения, полученная в ходе сканирования по туннельному току на сканирующем туннельном микроскопе металлической (а) и полупроводящей (б) нанотрубок.

трубкой и зондом напряжения  $V$ . Для верхнего спектра  $(dI/dV)/(I/V) = 1$  в широкой области  $V$ , что означает выполнение закона Ома. Из нижнего графика ясно следует наличие энергетической щели в материале. Она расположена в области энергий, которая соответствует малым приращениям тока. Ширина этой области по напряжению является мерой величины щели. Для полупроводника, показанного на нижнем графике рис. 5.16, она составляет 0,7 эВ.

При больших напряжениях  $V$  наблюдаются острые пики в плотности состояний, называемые сингулярностями ван Хоффа и характеризующие проводящие материалы низкой размерности. Пики появляются на дне и потолке множества подзон. Как уже обсуждалось выше, электроны в квантовой теории можно рассматривать как волны. Если длина волны электрона не укладывается целое число раз на длине окружности трубки, она интерферирует сама с собой с погашением, так что разрешены только такие длины волн электронов, которые укладываются целое число раз на периметре трубки. Это сильно ограничивает количество состояний, пригодных для проводимости вокруг цилиндра. Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Более подробное обсуждение квантовых проволок будет проведено позднее, в Главе 9. Электронные состояния трубки не образуют одной широкой непрерывной энергетической зоны, а разбиваются на одномерные подзоны, наблюдаемые на рис. 5.16. Как будет показано далее, такие состояния можно моделировать квантовой ямой в виде колодца с глубиной, равной длине нанотрубки.

Исследования транспорта электронов на отдельных однослойных нанотрубках дали следующие результаты. Измерения при  $T = 0.001$  К на металлической нанотрубке, лежащей между двумя металлическими электродами, демонстрируют особенности в виде ступенек на вольт-амперной характеристике, показанные на рис. 5.17. Ступеньки появляются при напряжениях, зависящих от напряжения, приложенного к третьему электроду, электростатически связанному с нанотрубкой. Это напоминает полевой транзистор на углеродной нанотрубке, обсуждаемый далее и показанный на рис. 5.21. Ступеньки на вольт-амперной характеристике являются следствием одноэлектронного туннелирования и резонансного туннелирования через отдельные молекулярные орбитали. Одноэлектронное туннелирование происходит когда емкость трубки настолько мала, что добавление одного электрона вызывает изменение электростатической энергии, большее, чем тепловая энергия  $k_B T$ . Электронный перенос блокируется при низких напряжениях, что называется кулоновской блокадой и подробнее обсуждается в Главе 9 (параграф 9.5). При постепенном увеличении напряжения на затворе электроны по одному могут проникать в трубку. Перенос электронов в трубке происходит посредством туннелирования между дискретными электронными состояниями. Изменение тока на каждой ступеньке (см. рис. 5.17) связано с добавлением одной молекулярной орбитали. Это означает, что электроны в нанотрубке не являются сильно локализованными, а размазаны на большом расстоянии вдоль трубки. Обычно присутствие дефекта в одномерной системе вызывает локализацию эле-

ктронов, однако дефект в нанотрубке не приводит к локализации из-за того, что его влияние усредняется по всему периметру трубки. Это происходит вследствие тороидальной формы волновой функции, напоминающей пончик.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при миллионе ампер на квадратный сантиметр из-за того, что джоулев нагрев приводит к плавлению провода. Одной из причин высокой проводимости углеродных трубок является очень малое

количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, как он разогревает медный провод. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, что означает — трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Магнитосопротивлением называется явление, в котором электросопротивление вещества меняется при наложении постоянного магнитного поля. Углеродные нанотрубки при низких температурах демонстрируют магниторезистивный эффект. На рис. 5.18 показан график зависимости изменения относительного сопротивления нанотрубки от приложенного магнитного поля при 2,3 К и 0,35 К. Это — отрицательный магниторезистивный эффект, так как сопротивление уменьшается при увеличении магнитного поля, а обратная величина — проводимость  $G = 1/R$  — увеличивается. Такой эффект является следствием того, что приложенное к трубке магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, связанных с их спиральным движением в поле. Оказывается, что для нанотрубок эти уровни, называемые уровнями Ландау, находятся очень близко к наивысшему из заполненных уровней (уровню Ферми). Другими словами, появляется большее количество возможных состояний для увеличения энергии электронов, что повышает проводимость материала.

#### 5.4.4. Колебательные свойства

Атомы в молекуле или наночастице участвуют в непрерывном тепловом движении. Каждая молекула обладает специфическим набором колебательных движений, называемых нормальными колебательными модами, определяющимися симметрией молекулы. Так, молекула двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  со структурой

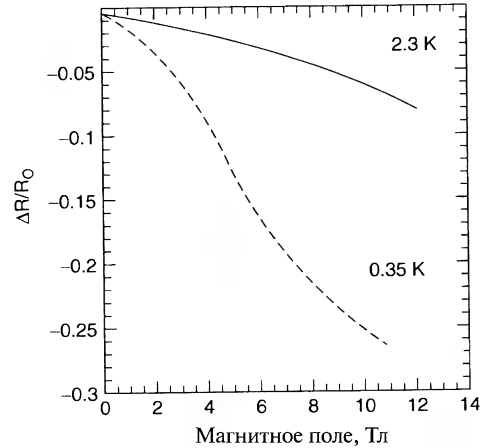


Рис. 5.18. Влияние постоянного магнитного поля на сопротивление нанотрубки при температурах 0,35 и 2,3 К.

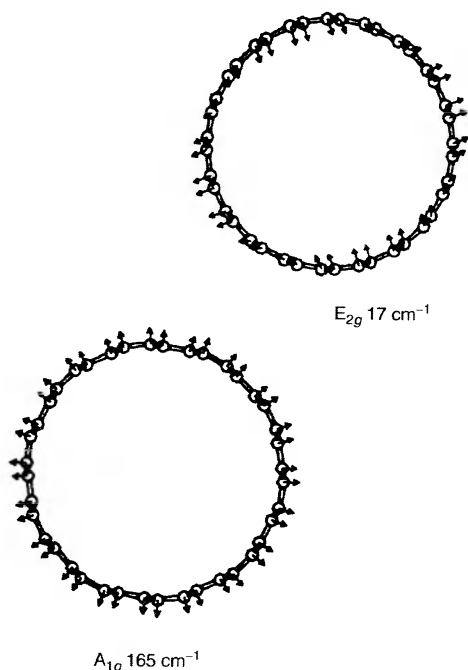


Рис. 5.19. Изображение двух нормальных мод колебаний углеродной нанотрубки.

Углеродные нанотрубки очень прочны. Если к концу тонкой проволоки, прикрепленной к потолку комнаты, присоединить вес  $W$ , то проволока растянется. Механические напряжения  $S$  в проволоке определяются как отношение нагрузки, или веса, к поперечному сечению  $A$  проволоки:

$$\sigma = \frac{W}{A} \quad (5.3)$$

Относительная деформация  $\varepsilon$  определяется как отношение удлинения  $\Delta L$  проволоки к ее длине  $L$ :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (5.4)$$

где  $L$  — длина проволоки перед нагружением. Закон Гука утверждает, что увеличение длины проволоки пропорционально силе, приложенной к концу проволоки.

$O = C = O$  имеет четыре нормальные моды. Две моды связаны с изгибом молекулы в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, еще одна, называемая симметричным растяжением, заключается в синфазном удлинении  $C = O$  связей. Асимметричное растяжение, заключающееся в противофазном изменении длин  $C = O$  связей, при котором одна связь растягивается, в то время как другая сжимается, является четвертой модой. Аналогично, углеродные нанотрубки имеют свои нормальные колебательные моды, две из которых проиллюстрированы на рис. 5.19. Одна мода, обозначаемая  $A_{1g}$ , состоит в осцилляции диаметра трубки. Другая мода, обозначаемая  $E_{1g}$ , состоит в сплющивании трубки, при котором она сжимается в одном направлении, одновременно расширяясь в перпендикулярном ему, по существу, осциллируя между окружностью и эллипсом.

Частоты этих двух мод рамановски активны и зависят от радиуса трубки. На рис. 5.20 показана зависимость частоты моды  $A_{1g}$  от радиуса трубки, обычно используемая в настоящее время для измерения радиуса нанотрубок.

В более общем виде говорят, что напряжение  $\sigma$  пропорционально относительной деформации  $\varepsilon$ :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (5.5)$$

Коэффициент пропорциональности  $E = LW/A \Delta L$  называется модулем Юнга и является свойством конкретного материала, характеризующим его упругость. Чем больше значение модуля Юнга, тем материал менее податлив. Модуль Юнга стали примерно в 30000 раз больше, чем резины. Модуль Юнга углеродных нанотрубок колеблется от 1,28 до 1,8 ТПа. Один terapаскаль (ТПа) примерно в  $10^7$  раз больше атмосферного давления. Модуль Юнга стали составляет 0,21 ТПа, что означает – модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в десять раз больше, чем у стали. Это подразумевает, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонка. Отклонение пустого цилиндрического стержня длиной  $L$ , внутренним радиусом  $r_i$  и внешним радиусом  $r_o$  под действием силы  $F$ , приложенной к его концу нормально к оси, дается выражением

$$D = \frac{FL^3}{3EI} \quad (5.6)$$

где  $I$  – момент инерции сечения стержня, равный в данном случае  $\pi(r_o^4 - r_i^4)/4$ . Так как толщина стенки однослойной нанотрубки составляет примерно 0,34 нм, значение  $r_o^4 - r_i^4$  очень мало, что отчасти компенсирует большое значение  $E$ .

Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи  $sp^2$  гибридизованы и могут перегибридизоваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты  $s$ - $p$  смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

Разумеется, прочность и жесткость – не одно и то же. Модуль Юнга является мерой жесткости или упругости материала. Предел прочности характеризует необходимое для разрыва напряжение. Предел прочности однослойной углеродной

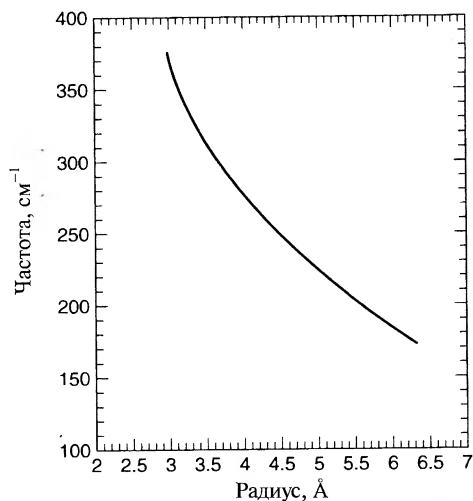


Рис. 5.20. Зависимость частоты рамановской колебательной моды  $A_{1g}$  от радиуса нанотрубки.

нанотрубки составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа. Таким образом, углеродные нанотрубки примерно в 20 раз прочнее стали. Многослойные нанотрубки тоже имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 0,007 ТПа (7 ГПа) и модуль Юнга 0,6 ТПа.

## 5.5. Применения углеродных нанотрубок

Необычные свойства углеродных нанотрубок допускают множество возможных применений: от электродов батареек до электронных устройств и армирующих волокон для получения более прочных композитов. В этом разделе будут описаны некоторые потенциальные применения, над которыми уже ведется работа. Однако для реализации этого потенциала необходимо разработать технологию крупномасштабного производства однослойных нанотрубок. Существующие методы синтеза обеспечивают лишь небольшой выход конечного продукта, стоимость которого на сегодня составляет около 1 500\$ за грамм (680 000\$ за фунт). С другой стороны, разработаны основанные на химическом осаждении методы крупномасштабного производства многослойных нанотрубок стоимостью 60\$ за фунт, причем при увеличении спроса ожидается дальнейшее существенное падение этой цифры. Методы, используемые для увеличения масштабов производства многослойных нанотрубок, должны лечь в основу широкомасштабного производства и однослойных нанотрубок. Можно надеяться, что из-за их громадного потенциала использования будут разработаны технологию крупнотоннажного синтеза, что приведет к падению цен до цифр порядка 10\$ за фунт.

### 5.5.1. Полевая эмиссия и экранирование

При приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки с ее концов происходит очень интенсивная эмиссия электронов. Подобные явления называют полевой эмиссией. Этот эффект легко наблюдать, прикладывая небольшое напряжение между двумя параллельными металлическими электродами, на один из которых нанесена композитная паста из нанотрубок. Достаточное количество трубок окажутся перпендикулярными электроду, что позволяет наблюдать полевую эмиссию. Одно из применений этого эффекта состоит в усовершенствовании плоских панельных дисплеев. Мониторы телевизоров и компьютеров используют управляемую электронную пушку для облучения люминесцентного экрана, испускающего свет требуемых цветов. Корейская корпорация Samsung разрабатывает плоский дисплей, использующий электронную эмиссию углеродных нанотрубок. Тонкая пленка нанотрубок помещается на слой с управляющей электроникой и покрывается сверху стеклянной пластиной, покрытой слоем люминофора. Одна японская компания использует эффект электронной эмиссии в осветительных вакуумных лампах, таких же ярких, как





и обычные лампы накаливания, но более эффективных и долговечных. Другие исследователи используют эффект при разработке новых способов генерации микроволнового излучения.

Высокая электрическая проводимость углеродных нанотрубок означает, что они будут плохо пропускать электромагнитные волны. Композитный пластик с нанотрубками может оказаться легким материалом, экранирующим электромагнитное излучение. Это очень важный вопрос для военных, развивающих идеи цифрового представления поля боя в системах управления, контроля и связи. Компьютеры и электронные устройства, являющиеся частями такой системы, должны быть защищены от оружия, генерирующего электромагнитные импульсы.

### 5.5.2. Компьютеры

Недавно была показана возможность конструирования полевых транзисторов, являющихся переключающими элементами в компьютере, на основе полупроводниковых углеродных нанотрубок, соединяющих два золотых электрода. Схематически такое устройство показано на рис. 5.21. При приложении небольшого напряжения к затвору, которым является кремниевая подложка, по нанотрубке между истоком и стоком течет ток. Если ток течет, элемент находится в состоянии «включено», и в состоянии «выключено» — в противном случае. Обнаружено, что небольшое напряжение на затворе может изменить проводимость нанотрубки более чем в  $10^6$  раз, что сравнимо со значениями для кремниевых полевых транзисторов. Время переключения такого устройства будет очень маленьким, а возможная тактовая частота оценочно может составить Терагерц, что в 1000 раз быстрее существующих процессоров. Золотые исток и сток можно сформировать методами нанолитографии, а диаметр соединяющей их нанотрубки составляет порядка одного нанометра. Такие малые размеры позволят в перспективе поместить на чип большее количество переключателей. Следует особо отметить, что пока такие устройства делаются в лабораторных условиях поштучно, а для использования в приложениях, таких как компьютерные чипы, еще предстоит разработать недорогие способы массового создания подобных элементов на чипе.

Основной целью разработчиков компьютерной техники является увеличение количества переключателей на чипе. Подход к этой проблеме заключается в использовании переключателей меньшего размера, более тонких соединяющих их проводников

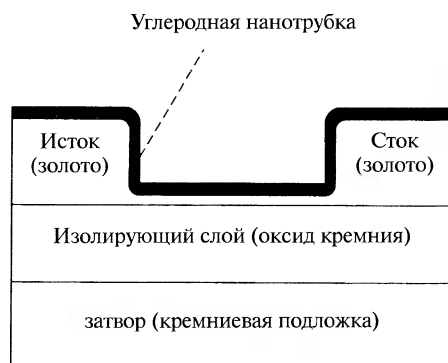
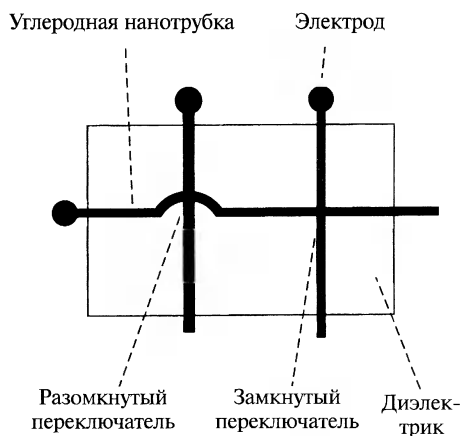


Рис. 5.21. Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки.



**Рис. 5.22.** Иллюстрация концепции вычислительного переключательного устройства на основе углеродных нанотрубок.

позволяет пропускать по ним большие токи без существенного нагрева. Это делает их пригодными в качестве соединительных проводов. Очень высокая теплопроводность нанотрубок означает, что их можно использовать и в качестве теплоотводов, позволяющих быстро уносить с чипа избыточное тепло.

Другой активно развиваемой идеей является создание компьютера из нанотрубок. Компьютер был бы массивом параллельных нанотрубок на подложке. Над ними с небольшим промежутком располагался бы массив нанотрубок, перпендикулярных нижним. Каждая трубка соединялась бы с металлическим электродом. Эта идея схематически проиллюстрирована на рис. 5.22. Точки пересечения являлись бы переключателями компьютера. Когда трубки не касаются в точке пересечения, переключатель выключен, так как сопротивление между ними велико. Во включенном состоянии трубки касаются друг друга, а сопротивление соединения мало. Управление состоянием включено/выключено может осуществляться токами, текущими по трубкам. По оценкам исследователей на квадратном сантиметре чипа можно разместить  $10^{12}$  таких элементов. На современных процессорах Пентиум расположено около  $10^8$  переключателей. Скорость переключения таких устройств оценочно должна быть в 100 раз выше, чем на нынешнем поколении интеловских чипов. В идеале хотелось бы иметь полупроводящую трубку внизу и металлическую наверху, тогда при контакте образуется переход металл-полупроводник, пропускающий ток только в одном направлении. Такой переход был бы выпрямителем.

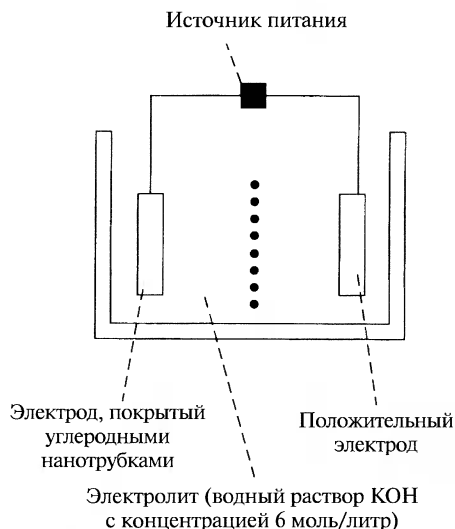
### 5.5.3. Топливные элементы

Углеродные нанотрубки могут быть использованы в изготовлении батареек. Литий, являющийся носителем заряда в некоторых батарейках, можно помещать внутрь нанотрубок. По оценкам, в трубке можно разместить один атом лития на

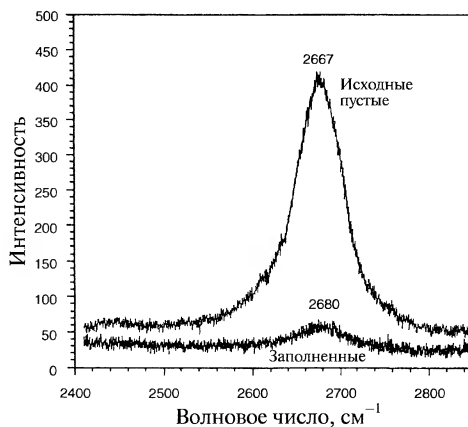
и в более плотной упаковке элементов на чипе. Однако при использовании существующих переключателей и соединяющих их металлических проводов на этом пути возникают некоторые трудности. При уменьшении поперечного сечения металлического, например, медного проводника увеличивается его сопротивление, а, следовательно, и выделяющееся при протекании тока тепло. Нагрев может достигать таких значений, при которых возникает опасность плавления или испарения проводников. Однако углеродные нанотрубки диаметром 2 нм имеют чрезвычайно низкое сопротивление, что

каждые шесть атомов углерода. Другим возможным использованием нанотрубок является хранение в них водорода, что может быть использовано при конструировании топливных элементов как источников электрической энергии в будущих автомобилях. Топливный элемент состоит из двух электродов и специального электролита, пропускающего ионы водорода между ними, но не пропускающего электроны. Водород направляется на анод, где он ионизируется. Свободные электроны движутся к катоду по внешней цепи, а ионы водорода диффундируют к катоду через электролит, где из этих ионов, электронов и кислорода образуются молекулы воды. Такой системе необходим источник водорода. Одна из возможностей состоит в хранении водорода внутри углеродных нанотрубок. По существующим оценкам, для эффективного использования в этом качестве трубка должна поглощать 6,5% водорода по весу. В настоящее время в трубку удалось поместить только 4% водорода по весу.

Элегантный метод заполнения углеродных нанотрубок водородом состоит в использовании для этого электрохимической ячейки, показанной на рис. 5.23. Одностенные нанотрубки в форме листа бумаги составляют отрицательный электрод в растворе КОН, являющемся электролитом. Другой электрод состоит из  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Вода электролита разлагается с образованием положительных ионов водорода ( $\text{H}^+$ ), движущихся к отрицательному электроду из нанотрубок. Наличие связанного в трубках водорода определяется по падению интенсивности рамановского рассеяния, как показано



**Рис. 5.23.** Электрохимическая ячейка, используемая для введения водорода в углеродные нанотрубки. Ячейка содержит электролит на основе КОН, а отрицательный электрод состоит из листа углеродных нанотрубок. При подаче на электроды напряжения ионы  $\text{H}^+$  движутся к отрицательному электроду.



**Рис. 5.24.** Рамановский спектр углеродных нанотрубок с максимумом интенсивности, приходящимся на  $2667 \text{ см}^{-1}$ , полученный до обработки (пустые нанотрубки) и после обработки (заполненные водородом нанотрубки) в электрохимической ячейке, показанной на рис. 5.23.

на рис. 5.24, на котором представлены рамановские спектры материала до и после того, как он был подвергнут вышеописанной электрохимической обработке.

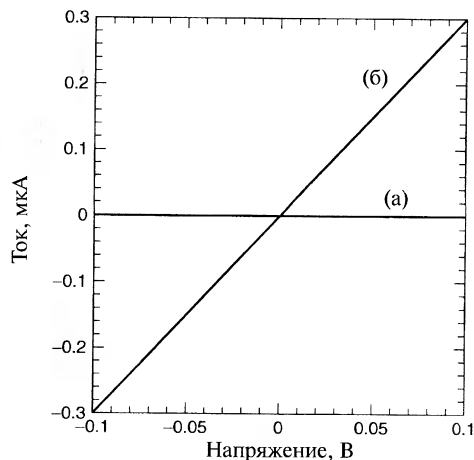
#### 5.5.4. Химические сенсоры

Установлено, что полевой транзистор, аналогичный показанному на рис. 5.21 и сделанный на полупроводящей хиральной нанотрубке, является чувствительным детектором различных газов. Полевой транзистор помещался в сосуд емкостью 500 мл с выводами электропитания и двумя клапанами для ввода и вывода газа, омывающего транзистор. Протекание газа, содержащего от 2 до 200 ppm  $\text{NO}_2$ , со скоростью 700 мл/мин на протяжении 10 минут привело к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. На рис. 5.25 показана вольтамперная характеристика транзистора до и после контакта с  $\text{NO}_2$ , демонстрирующая еще больший эффект. Эти данные получены при напряжении затвора, составлявшем 4 В. Такой эффект обусловлен тем, что при связывании  $\text{NO}_2$  с нанотрубкой заряд переносится с нанотрубки на группу  $\text{NO}_2$ , увеличивая концентрацию дырок в нанотрубке и ее проводимость.

Частота одной из нормальных мод колебаний, имеющих очень сильную линию в рамановском спектре, также очень чувствительна к присутствию посторонних молекул на поверхности нанотрубки. Направление и величина смещения зависят от типа молекулы на поверхности. Этот эффект также может лечь в основу новых химических газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

#### 5.5.5. Катализ

Катализатором называется вещество, обычно металл или сплав, увеличивающее



**Рис. 5.25.** Зависимость тока от напряжения для полевого транзистора от отдельной нанотрубки до (а) и после (б) воздействия газообразного  $\text{NO}_2$ . Эти данные получены для напряжения затвора, составляющего 4 В.

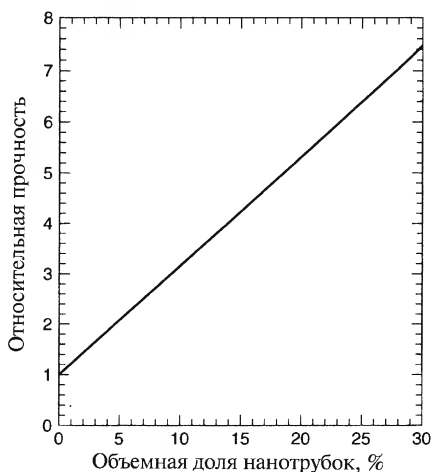
скорость протекания химической реакции. Для некоторых химических реакций углеродные нанотрубки являются катализаторами. Например, показано, что многослойные нанотрубки со связанными с ними снаружи атомами рутения имеют сильный каталитический эффект на реакцию гидрогенизации коричневого альдегида ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$ ) в жидкой фазе по сравнению с эффектом того же рутения, находящегося на других углеродных субстратах. Также проводились химические реакции и внутри углеродных нанотрубок, например восстановление оксида никеля  $\text{NiO}$  до металлического никеля и  $\text{AlCl}_3$  до алюминия. Поток газообразного водорода  $\text{H}_2$  при  $475^\circ\text{C}$  частично восстанавлива-

ет  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  с сопутствующим образованием паров воды внутри многослойных нанотрубок. Кристаллы сульфида кадмия  $\text{CdS}$  образуются внутри нанотрубок при реакции кристаллического оксида кадмия  $\text{CdO}$  с сероводородом ( $\text{H}_2\text{S}$ ) при  $400^\circ\text{C}$ .

### 5.5.6. Механическое упрочнение

Использование длинных углеродных волокон, таких как полиакрилнитрил, является отработанной технологией увеличения прочности пластиковых композитов. Полиакрилнитрил имеет прочность на разрыв порядка 7 ГПа и диаметр 1–10 микрон. Использование этих волокон для упрочнения требует разработки методов равномерного распределения и ориентирования их в нужном направлении в материале. Волокно должно выдерживать условия, возникающие при обработке. Важными параметрами, определяющими эффективность упрочнения композита такими волокнами, являются прочность волокна на разрыв и отношение его длины к диаметру, а также способность волокна к деформированию в матрице. Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр углеродные нанотрубки должны оказаться очень хорошим материалом для упрочнения композитов. В этой области уже проведена некоторая предварительная работа. Так, в исследовательском центре корпорации Дженерал Моторз, показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных углеродных нанотрубок диаметром 0,2 микрона к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв. Исследования в Токийском Университете показали, что добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с так же обработанным алюминием, но без армирования. Композиты получали горячим прессованием и горячей экструзией. Алюминиевая пудра и углеродные нанотрубки смешивались и нагревались до температур выше 800 К в вакууме и затем сжимались стальными штампами. После этого из расплава экструзией получали стержни. Эта работа очень важна тем, что в ней показано — углеродные нанотрубки можно ввести в алюминий, и при последующей обработке они остаются химически устойчивыми. Исследователи полагают, что получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по направлениям углеродных нанотрубок в материале можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв. Теоретические оценки показывают, что при оптимальной доле трубок в материале около 10 объемных процентов его прочность на разрыв должна увеличиться в шесть раз.

Однако, возможность проскальзывания стенок одна относительно другой в многослойных нанотрубках и проскальзывания отдельных однослойных нанотрубок в пучке может уменьшить реально достижимые значения прочности. Атомно гладкие поверхности нанотрубок могут привести к их слабому сцеплению с упрочняемым материалом. С другой стороны, показано, что углеродные нанотрубки могут образовывать прочные связи с железом, являющимся основным компонентом стали. Это позволяет искать возможности увеличения прочности на



**Рис. 5.26.** Расчетный предел прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли углеродных нанотрубок, вычисленный по формуле Келли-Тайсона. Длина нанотрубок принималась равной 100 мкм, а диаметр — 10 нм.

разрыв стале с помощью углеродных нанотрубок. На рис. 5.26 показаны результаты вычисления прочности стали на разрыв в зависимости от объемной доли однослойных углеродных нанотрубок диаметром 10 нм и длиной 100 микрон по формуле, называемой уравнением Келли-Тайсона. Эти вычисления дают увеличение прочности стали в семь раз при 30-процентном содержании ориентированных углеродных нанотрубок. Несмотря на то, что все эти результаты выглядят очень многообещающими, предстоит сделать еще очень многое, особенно в области разработки методов введения нанотрубок в металлы и пластики. Это конкретное применение, как и некоторые другие из обсуждаемых выше, очевидно требует масштабного недорогого способа производства нанотрубок.

## Литература

- P. M. Ajayan, «Carbon Nanotubes», *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, ed., Academic Press, San Diego, 2000, Vol. 5, Chapter 6, p. 375
- P. G. Collins and P. Avouris, «Carbon Nanotubes», *Sci. Am.*, 62 (Dec 2000)
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1995
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, «Nanotechnology in Carbon Materials», in *Nanotechnology*, ed. G. Timp, Springer-Verlag, 1998, Chapter 7, p. 285
- T. W. Ebbesen, «Carbon Nanotubes», *Phys. Today*, 26 (June 1996)
- R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1999
- Scientific American, Sept. 2001, issue (contains a number of articles on nanotechnology)
- R. E. Smalley and B. I. Yakobson, «Future of Fullerenes», *Solid State Commun.* 107, 597 (1998)

## ГЛАВА 6.

# ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Объемные наноструктурированные материалы — это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы. Эти элементы структуры могут быть разупорядочены друг по отношению к другу, иначе говоря, их оси симметрии ориентированы случайно, а положение в пространстве не обладает никакой симметрией. Частицы также могут быть и упорядоченными, создавая решетку, обладающую симметрией. На рис. 6.1а показана гипотетическая двумерная решетка наночастиц  $Al_{12}$ , а на рис. 6.1б — двумерная неупорядоченная структура из тех же наночастиц.

### 6.1. Разупорядоченные твердотельные структуры

#### 6.1.1. Методы синтеза

В этом параграфе будут обсуждаться некоторые способы изготовления разупорядоченных наноструктурированных твердых тел. Один из методов называется компактированием. В качестве примера такого процесса рассмотрим способ изготовления наноструктурированного сплава Cu—Fe. Смесь медного и железного порошков с составом  $Fe_{85}Cu_{15}$  перемалывается в шаровой мельнице в течение 15 часов при комнатной температуре, затем материал уплотняется в штампах из карбида вольфрама при давлении 1 ГПа в течение 24 часов. Эта прессовка далее обрабатывается горячим обжимом в течение 30 минут при температуре вблизи  $400^{\circ}C$

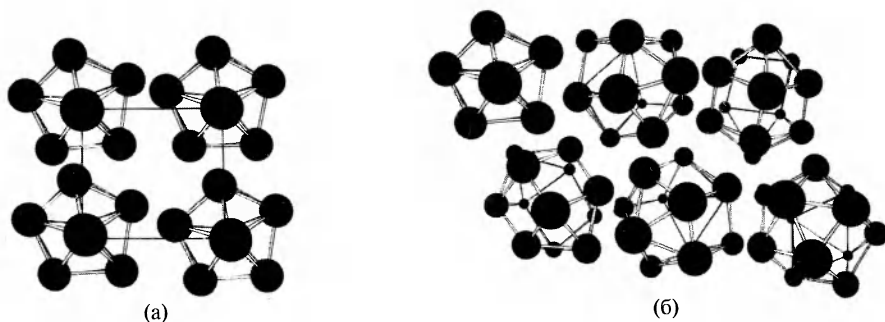
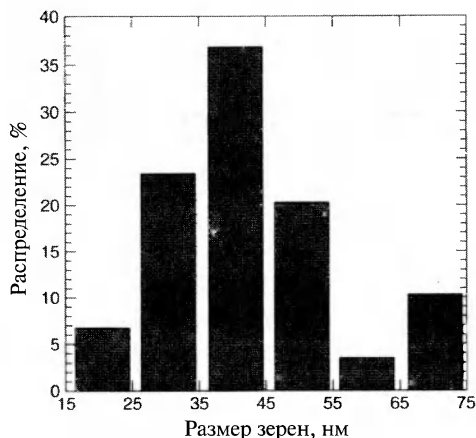
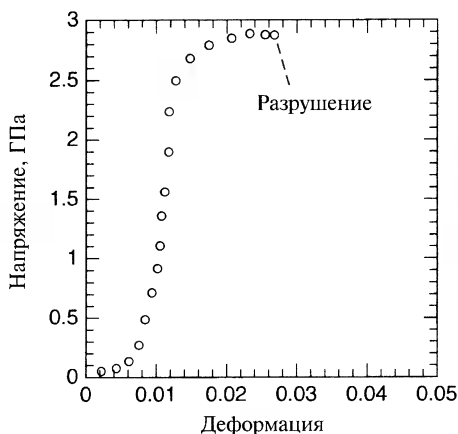


Рис. 6.1. (а) Схема гипотетической двумерной квадратной решетки наночастиц  $Al_{12}$ , и (б) двумерного объемного тела из кластеров  $Al_{12}$ , в котором наночастицы упорядочены друг по отношению к другу.



**Рис. 6.2.** Распределение размеров наночастиц Fe-Cu, полученных методом горячего компактирования, описанного в тексте.



**Рис. 6.3.** Кривая нагружения объемного компактированного наноструктурированного Fe-Cu сплава, разрушение которого происходит при напряжении 2,8 ГПа.

ния кузовов автомобилей. Причина изменения механических свойств обсуждается далее.

Наноструктурированные материалы можно получить при быстром отвердевании. Один из методов, показанный на рис. 6.4, называется охлаждением расплава спиннингованием. Металл расплавляется с помощью радиочастотных нагревательных катушек и выдавливается через форсунку с образованием потока жидкости. Этот поток непрерывно набрызгивается на охлаждаемый изнутри металлический барабан, вращающийся в атмосфере инертного газа. В таком процессе образуются полосы или ленты толщиной от 10 до 100 микрон. На структуру

и давлении 870 МПа. Окончательная плотность составляла 99,2% от максимально возможной для материала без пор. На рис. 6.2 представлено распределение размеров зерен в таком материале, показывающее, что он состоит из частиц с размерами от 20 до 70 нм с максимумом в распределении вблизи 40 нм. На рис. 6.3 приведена диаграмма нагружения такого материала. Его модуль Юнга, получаемый из этого графика как наклон кривой в начальной линейной области, близок к значению для обычного железа. Отклонение от линейности кривой напряжение-удлинение показывает наличие области пластической деформации перед разрушением, в которой материал вытягивается. Приведенные данные свидетельствуют, что разрушение происходит при 2,8 ГПа, что примерно в 5 раз превышает предел прочности железа с обычным размером зерен 50–150 микрон. Существенное изменение механических свойств разупорядоченных поликристаллов с наноразмерными зернами является одним из наиболее важных свойств таких материалов. Производство нанокристаллических металлов и сплавов может обеспечить существенное увеличение предела текучести и имеет множество полезных применений, например, таких, как более прочные материалы для изготовления



материала влияют размер форсунки, расстояние от форсунки до барабана, давление расплава в форсунке и скорость вращения металлического барабана. Потребность в легких высокопрочных материалах привела к созданию таким способом сплавов, состоящих из 85 – 94 % алюминия и добавок других металлов, например, Y, Ni и Fe. Полученный спинингованием сплав Al–Y–Ni–Fe, состоящий из 10 – 30 нанометровых частиц алюминия, встроенных в аморфную матрицу, может иметь напряжение на разрыв, превышающее 1,2 ГПа. Такое высокое значение объясняется наличием бездефектных наночастиц алюминия. Другой способ получения наноструктурированных материалов, называемый газовой атомизацией, состоит в охлаждении расплава металла с помощью высокоскоростного потока инертного газа. Установка для его осуществления показана на рис. 6.5. При взаимодействии струи газа с металлом кинетическая энергия газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли. Этот метод можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков, из которых впоследствии методом горячего компактирования можно получить объемные образцы.

Наноструктурированные материалы можно получить и гальваническим способом. Например, лист наноструктурированной меди можно получить, помещая два электрода в электролит из медного купороса  $\text{CuSO}_4$  и прикладывая напряжение между электродами. Медь, выделяющаяся на отрицательном электроде из титана, образует наноструктурированный слой. Таким способом можно получить лист меди толщиной 2 мм со средним размером зерна 27 нм и пределом текучести 119 МПа.

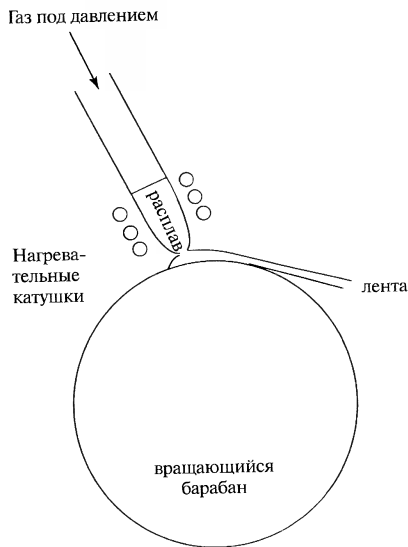


Рис. 6.4. Схема установки для получения наноструктурированного материала посредством быстрого охлаждения и отверждения расплава на холодном вращающемся барабане.

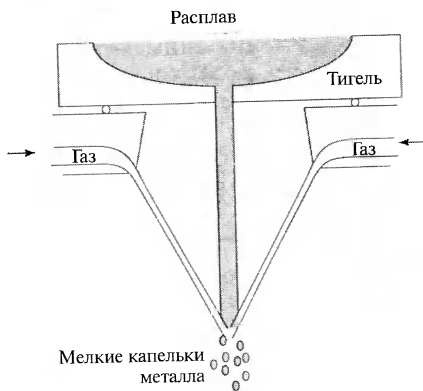


Рис. 6.5. Схема установки для получения капель металлических наночастиц газовой атомизацией.

### 6.1.2. Механизмы разрушения традиционных поликристаллических материалов

Для того, чтобы понять причины влияния наномасштабности зерен на объемную структуру и свойства материалов, необходимо рассмотреть механизмы разрушения материалов с традиционным размером зерен. Хрупкие материалы ломаются до появления в них неупругой деформации. Разрушение происходит из-за образования трещин в материале. На рис. 6.6 показан пример трещины в двумерной решетке. Трещина – это, по-существу, такая область в материале, в которой между соседними атомами решетки нет связи. Если такой материал подвергать нагружению, трещины не позволяют развиваться пластической деформации. Приложенные напряжения концентрируются на конце трещины, достигая очень больших значений, возможно, превосходящих прочность материала. Это приводит к разрыву межатомной связи на конце трещины, то есть к ее удлиннению. Затем напряжения возрастают на следующей связи, и она также разрывается. Такое продвижение трещины продолжается до тех пор, пока материал не разделится на две части. Трещины обеспечивают механизм, посредством которого слабая внешняя сила может разрывать прочные связи по одной. Это объясняет, почему напряжения, вызывающие растрескивание, в действительности меньше, чем прочность связей, удерживающих атомы металла вместе. Другим типом механического разрушения является переход от хрупкости к пластичности, при котором зависимость напряжений от деформации отклоняется от линейной, как видно из рис. 6.3. В этой области материал необратимо удлиняется перед разрушением. Когда напряжения снимаются после достижения перехода от хрупкости к пластичности,

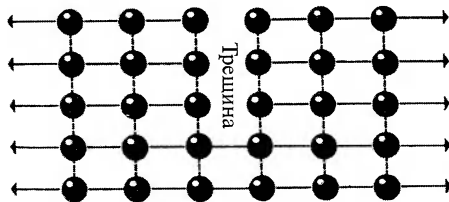


Рис. 6.6. Трещина в двумерной прямоугольной решетке.

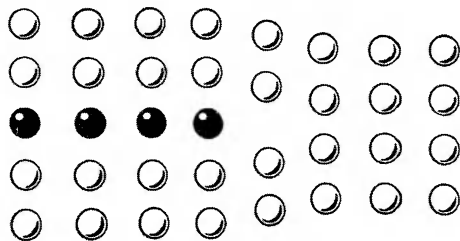


Рис. 6.7. Краевая дислокация в двумерной прямоугольной решетке.

длина образца не возвращается к первоначальному значению. Переход к пластичности происходит из-за другого типа дефектов, называемых дислокациями. На рис. 6.7 показана краевая дислокация в двумерной решетке. Существуют и другие типы дислокаций, такие как винтовые и смешанные. Дислокации – это области, в которых отклонения от регулярной структуры простираются на расстояния, много большие параметра решетки. В отличие от трещин, атомы в ядре дислокации связаны друг с другом, но эти связи слабее, чем в бездефектных областях. При пластической деформации некоторая часть решетки способна скользить относительно прилегающей к ней другой части решетки

благодаря движению дислокаций по кристаллу. Одним из методов увеличения напряжения, при котором происходит переход к пластичности, является создание помех скольжению дислокаций путем введения в решетку мельчайших частиц другого материала. Такой процесс используется для упрочнения сталей. В нем в сталь вводятся преципитатные частицы карбида железа, которые блокируют движение дислокаций.

### 6.1.3. Механические свойства

Внутренний модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и у объемного с микронными размерами зерен, однако только до тех пор, пока размеры наночастиц не становятся очень малыми, скажем, менее 5 нм. Как было показано в главе 5, модуль Юнга — это коэффициент между напряжениями и относительной деформацией, то есть наклон кривой нагружения в ее линейной области. Чем меньше модуль Юнга, тем материал более эластичен. На рис. 6.8 показана кривая зависимости модуля Юнга  $E$  для железа с наноразмерными зернами, нормированного на значение  $E_0$  для железа с обычными зернами, от размера нанозерна. Из этого рисунка видно, что при размере зерен менее 20 нм модуль Юнга начинает быстро падать.

Предел текучести  $\sigma_y$  традиционных материалов связан с размером зерна посредством уравнения Холла-Петча

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (6.1)$$

где  $\sigma_0$  — напряжение сил вязкого трения, тормозящих дислокацию,  $K$  — константа,  $d$  — размер зерна. Твердость также можно описать аналогичным уравнением. На рис. 6.9 показана зависимость измеренного предела текучести Fe–Co сплава от  $d^{-1/2}$ , демонстрирующая предсказанное уравнением 6.1 линейное поведение. Предполагая, что это уравнение справедливо и в нанометровой области размеров зерен, при  $d = 50$  нм получим предел текучести 4.14 ГПа. Причина такого увеличения  $\sigma_y$  при уменьшении  $d$  состоит в том, что у материала с меньшими зернами больше границ зерен, блокирующих движение дислокаций. Отклонение от поведения по закону Холла-Петча наблюдается при  $d < 20$  нм. Оно может заключаться в отсутствии зависимости от размера зерна (нулевой наклон), так и в падении  $\sigma_y$  с уменьшением  $d$

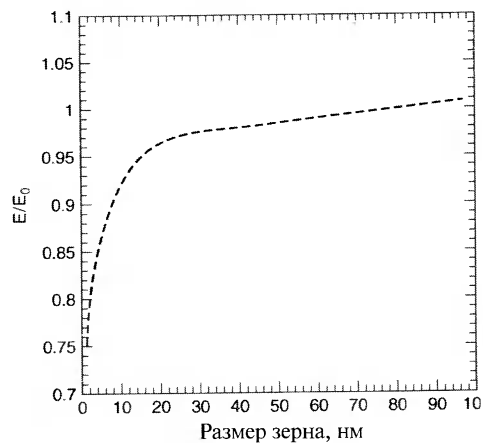
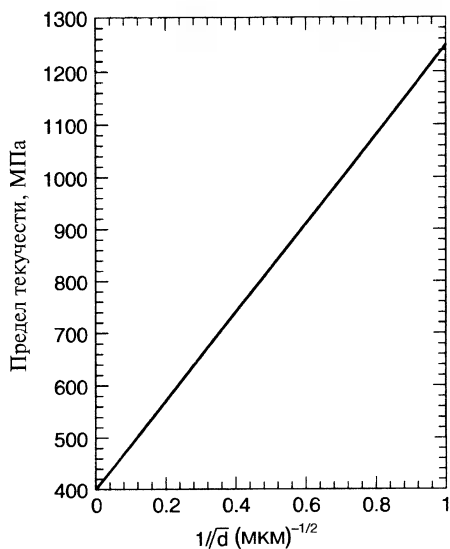
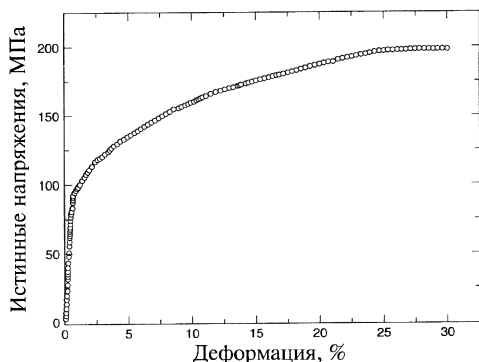


Рис. 6.8. Зависимость отношения модуля Юнга нанозернистого железа  $E$  к модулю Юнга железа с обычным размером зерен  $E_0$  от размера зерна.



**Рис. 6.9.** Предел текучести Fe-Co сплава от  $1/d^{1/2}$ , где  $d$  – размер зерен.



**Рис. 6.10.** Кривая нагружения наноструктурированной меди, полученной путем электрохимического осаждения.

(отрицательный наклон). Считается, что традиционная деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 30 нм невозможна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций. Исследования объемных наноматериалов с малыми размерами зерен средствами просвечивающей электронной микроскопии не выявляют никаких признаков наличия подвижных дислокаций в процессе деформации. Следовательно, пластичность в них обеспечивается другими, недислокационными механизмами.

Большинство объемных наноструктурированных материалов весьма хрупки и демонстрируют невысокую пластичность под нагрузкой. Типичные максимальные значения относительной деформации при  $d < 30$  нм составляют несколько процентов. Например, обычная крупнозернистая отожженная поликристаллическая медь очень пластична и может удлиняться на 60%. При испытании образцов меди с размерами зерна менее 30 нм удлинение составляет не более 5%. Большинство таких измерений выполнялось на образцах из компактированного порошка, в которых имелись большие остаточные напряжения. Из-за высоких внутренних на-

пряжений и наличия дефектов в связях между отдельными нанозернами, растрескивание начиналось раньше, чем возникала дислокационная пластичность внутри зерен. Однако, наноструктурированная медь, полученная гальваническим путем, почти не имеет остаточных напряжений, и ее удлинение может достигать 30%, как показано на рис. 6.10. Эти результаты подчеркивают важность выбора технологии обработки и влияние дефектов и микроструктуры на механические свойства. Вообще говоря, результаты измерений пластичности объемных наноструктурированных материалов весьма разнородны вследствие их чувствительности к дефектам и пористости, зависящих в свою очередь от технологии изготовления.

### 6.1.4. Наноструктурированные многослойные материалы

Другой тип объемных наноструктур состоит из периодически расположенных слоев различных материалов нанометровой толщины, например, чередующихся слоев TiN и NbN. Такие слоистые материалы изготавливаются разнообразными газофазными методами, такими как осаждение напылением и химическое осаждение паров. Они также могут изготавливаться и гальваническим способом, упомянутым в параграфе 6.1.1. Эти материалы имеют очень большие значения удельных площадей поверхностей раздела. Например, квадратный сантиметр многослойной пленки толщиной 1 мкм с толщиной слоев 2 нм имеет площадь поверхностей раздела  $1000 \text{ см}^2$ . Так как плотность материала составляет около  $6,5 \text{ г/см}^3$ , его удельная площадь поверхности равна  $154 \text{ м}^2/\text{г}$ , что сравнимо со значениями для типичных гетерогенных катализаторов (см. Главу 10). Области раздела оказывают сильное влияние на свойства таких материалов. Эти слоистые материалы имеют очень высокую твердость, зависящую от толщины слоев, и хорошую износостойкость. Твердость измеряется с помощью коммерчески доступной установки, называющейся наноиндентометром и регистрирующей глубину погружения и нагрузку при вдавливании в материал алмазного индентора в виде пирамиды. При этом регистрируют данные о нагрузке  $L(h)$  и смещении  $h$  индентора. Твердость определяется как  $L(h)/A(h)$ , где  $A(h)$  — площадь отпечатка после снятия нагрузки. Обычно измерения проводятся с постоянной скоростью нагружения, составляющей  $\sim 20 \text{ мН/с}$ . На рис. 6.11 показана зависимость твердости TiN/NbN многослойной наноструктуры от периода слоистости (то есть суммарной толщины двух слоев), откуда видно, что при уменьшении толщины слоев до примерно 30 нм твердость существенно увеличивается, а далее стабилизируется и остается постоянной. Выяснилось, что твердость увеличивается за счет несовпадения кристаллических структур соседних слоев. И нитрид титана, и нитрид ниобия имеют один и тот же тип решетки, а именно — каменной соли, или NaCl-структуру, с параметрами решетки 0,4235 и 0,5151 нм соответственно, так что несоответствие решеток достаточно велико, как и твердость получаемого материала. Обнаружено, что более твердые материалы имеют бо́льшую разность модулей сдвига слоев. Интересно, что многослойные материалы, чередующиеся слои которых имеют разную кристаллическую структуру, оказываются еще более твердыми. В этом случае дислокациям

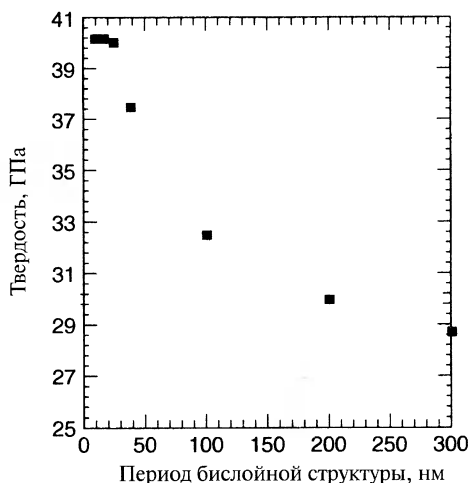


Рис. 6.11. График зависимости твердости TiN/NbN многослойного материала от толщины слоев.

сложнее перемещаться между слоями, и они, по сути, локализируются в своих слоях, что и приводит к увеличению твердости.

### 6.1.5. Электрические свойства

Для того чтобы множество наночастиц образовало проводящую среду, необходимо чтобы они имели электрический контакт друг с другом. Одна из форм объемного наноструктурированного материала, обладающего проводимостью, состоит из наночастиц золота, соединенных друг с другом длинными молекулами. 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, обеспечивающую стерическое отталкивание между цепочками. Цепные молекулы располагаются по радиусам вокруг каждой наночастицы. Инкапсулированные частицы золота стабильны в алифатических растворах, таких, как гексан. Однако добавление к раствору небольшого количества дитиола вызывает формирование трехмерных кластерных сетей, выпадающих из раствора в осадок. Кластеры частиц можно также получить осаждением на плоскую поверхность, если уже сформировалась коллоидная взвесь инкапсулированных наночастиц. Электронная проводимость в плоскости была измерена на двумерных массивах 500-нанометровых золотых частиц, попарно связанных друг с другом органическими молекулами. На рис. 6.12 изображено полученное литографическим путем устройство, позволяющее проводить электрические измерения на таких массивах. Соответствующие вольт-амперные характеристики для цепочек в отсутствие связующих молекул (а) и при их наличии (б) представлены

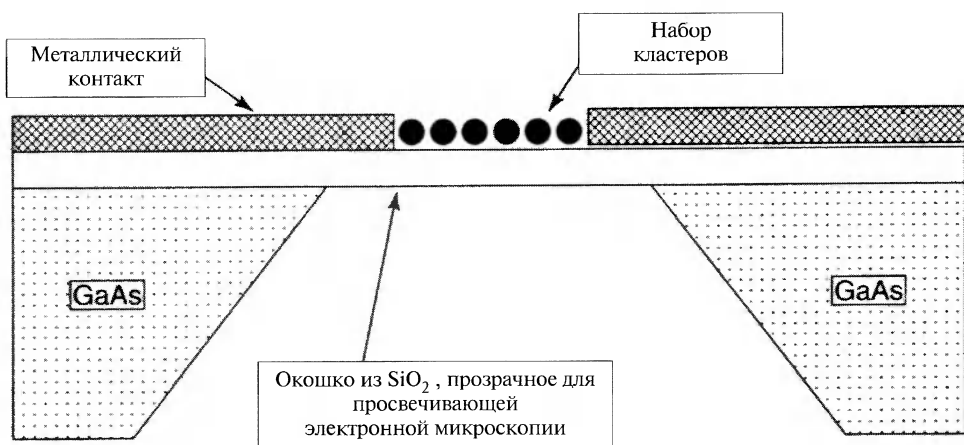


Рис. 6.12. Созданное литографическим способом устройство для измерения электропроводности двумерного кластера наночастиц золота, связанных органическими молекулами, показано в разрезе.

на рис. 6.13, а их зависимость от температуры — на рис. 6.14. Проводимость  $G$ , определяемая как отношение тока  $I$  к напряжению  $V$ , есть величина, обратная сопротивлению  $R = V/I = 1/G$ . Данные на рис. 6.13 показывают, что связывание золотых наночастиц существенно увеличивает проводимость. Температурная зависимость низковольтной проводимости задается выражением

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

где  $E$  — активационная энергия. Процесс проводимости в такой системе можно промоделировать гексагональной решеткой из монокристаллических кластеров золота, соединенных резисторами, которыми являются связующие органические молекулы, как показано на рис. 6.15. Механизмом проводимости выступает электронное туннелирование с одного кластера на другой. В параграфе 9.5 Главы 9 обсуждается аналогичный механизм для более мелких наночастиц золота.

Процесс туннелирования — это квантовомеханическое явление, при котором электрон может проникнуть через энергетический барьер большей высоты, чем кинетическая энергия электрона. Так, если изготовить сэндвич из двух проводящих слоев из одинакового металла, разделенных изолирующим материалом, как показано на рис. 6.16а, то при некоторых условиях электроны могут переходить из одного металлического слоя в другой. Для того, чтобы электрон мог туннелировать с одной стороны перехода на другую, необходимо наличие незанятых электронных состояний на другой стороне. Для двух одинаковых металлов при температуре  $T = 0$  К уровни Ферми будут иметь одинаковые значения, и, как видно из рис. 6.16б, на другой стороне не будет свободных состояний с той же энергией, что делает туннелирование невозможным.

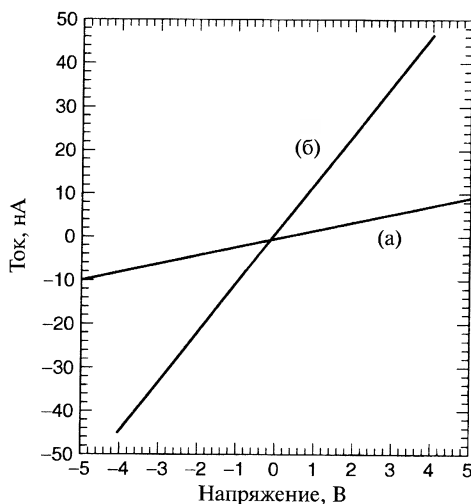


Рис. 6.13. Вольтамперные характеристики двумерного кластера наночастиц при комнатной температуре: а) — без связей и б) — с молекулами  $(CN)_2C_{18}H_{12}$  в качестве связей.

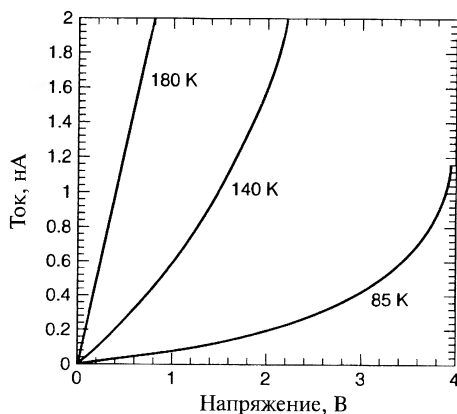
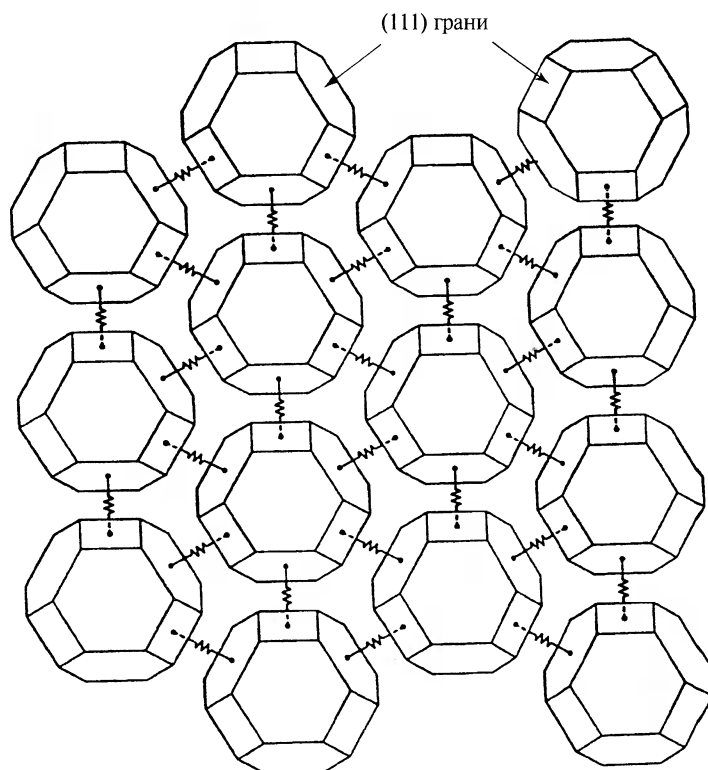


Рис. 6.14. Измеренные вольтамперные характеристики двумерного связанного кластера наночастиц при температурах 85, 140 и 180 К.



**Рис. 6.15.** Иллюстрация модели объяснения электропроводности идеального гексагонального массива монокристаллических кластеров золота с одинаковым межкластерным сопротивлением, задаваемым соединяющими кластеры резисторами.

Приложенное к переходу напряжение увеличивает энергию электронов с одной стороны барьера по сравнению с другой стороной, сдвигая один уровень Ферми относительно другого. Количество электронов, которые могут двигаться через переход слева направо (рис. 6.16в), в интервале энергий  $dE$  пропорционально количеству занятых слева состояний в этом интервале энергий и незанятых состояний справа, то есть

$$N_1(E - eV)f(E - eV)[N_2(E)(1 - f(E))], \quad (6.3)$$

где  $N_1$  – плотность состояний в металле 1,  $N_2$  – плотность состояний в металле 2, а  $f(E)$  – распределение Ферми-Дирака, определяющее заполнение состояний с энергией  $E$  и показанное на рис. 9.8. Полный ток  $I$  через переход определяется разностью между токами, текущими слева направо и справа налево, то есть

$$I = K \int N_1(E - eV)N_2(E)[f(E - eV) - f(E)]dE, \quad (6.4)$$

где  $K$  – матричный элемент, определяющий вероятность туннелирования сквозь барьер. Ток, текущий через переход, линейно зависит от напряжения. Если счи-



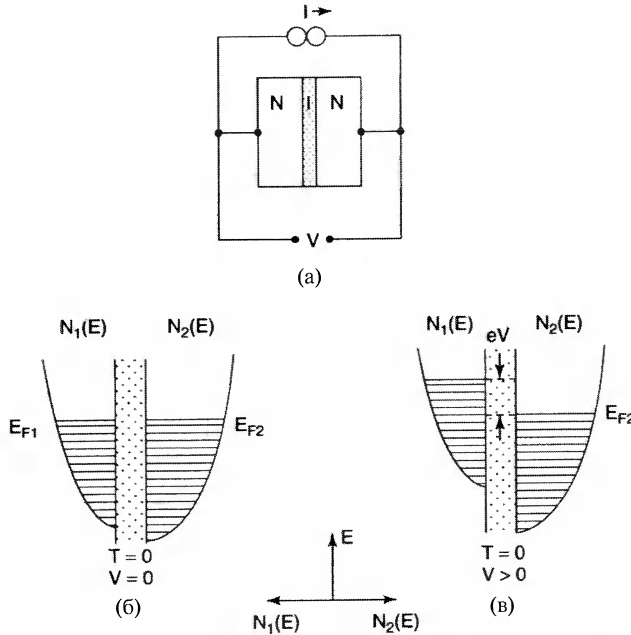


Рис. 6.16. а) – Переход металл-изолятор-металл. б) – Плотность состояний на занятых уровнях и уровень Ферми в условиях отсутствия на переходе приложенного напряжения. в) – Плотность состояний и уровень Ферми при поданном напряжении. На схемах б) и в) по вертикальной оси отложена энергия, а по горизонтальной – плотность состояний, как показано на нижнем рисунке. Незаполненные уровни, лежащие выше энергии Ферми, не показаны.

тать плотность состояний постоянной в рассматриваемом интервале энергий  $eV$ , то для малых  $V$  и низкой  $T$  получим

$$I = KN_1(E_f)N_2(E_f)eV, \tag{6.5}$$

что можно переписать в виде

$$I = G_{nn}V, \tag{6.6}$$

где

$$G_{nn} = KN_1(E_f)N_2(E_f)eV \tag{6.7}$$

и  $G_{nn}$  имеет смысл проводимости. Эффективно переход ведет себя омическим образом, то есть ток пропорционален напряжению.

### 6.1.6. Другие свойства

В то время как в предыдущем обсуждении упор делался на описание влияния наноразмерной микроструктуры на механические и электрические свойства,

многие другие свойства объемных наноструктурированных материалов также зависят от характера и размеров наноструктуры. Например, магнитное поведение объемных ферромагнитных материалов, состоящих из наноразмерных зерен, заметно отличается от свойств того же материала с обычным размером зерен. Ввиду важности этого вопроса при разработке и совершенствовании характеристик устройств хранения информации, он более подробно обсуждается в Главе 7.

В Главе 4 было показано, что собственная реакционная способность наночастиц зависит от количества атомов в кластере. Можно ожидать, что такое поведение будут демонстрировать и объемные материалы с наноразмерными зернами, что даст возможность создавать защиту от коррозии и разрушительного воздействия окисления, такую как при образовании пленки черного оксида на поверхности серебра. И действительно, в этой области уже имеется некоторый прогресс. Так, обнаружено, что наноструктурированный сплав  $\text{Fe}_{73}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  обладает повышенной стойкостью к окислению при температурах между 200 и 400 °С. Материал состоит из смеси 30 нм частиц  $\text{Fe}(\text{Si})\text{Fe}_2\text{B}$ . Увеличение стойкости приписывается большому количеству границ зерен и тому факту, что диффузия атомов при высоких температурах в наноструктурированных материалах происходит быстрее. В этом материале атомы кремния в фазе  $\text{FeSi}$  выделяются на границах зерен, где они могут диффундировать к поверхности образца. На поверхности они реагируют с кислородом воздуха, образуя пленку из  $\text{SiO}_2$ , которая препятствует дальнейшему окислению.

Температура плавления наноструктурированных материалов также зависит от размера зерен. Показано, что индий в виде 4-нанометровых частиц плавится при температуре на 110 К ниже, чем обычно.

В сверхпроводящей фазе максимальный ток, который может пропускать материал, называется критическим током  $I_c$ . При превышении этой величины материал переходит в обычное состояние с конечной проводимостью. Обнаружено, что в объемном гранулированном сверхпроводнике  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  уменьшение размера зерна приводит к увеличению критического тока.

В Главе 4 было показано, что оптическое поглощение наночастиц, определяющееся переходами между возбужденными состояниями, зависит от их размера и структуры. Следовательно, в принципе возможно конструировать оптические свойства объемных наноструктурированных материалов. Прозрачный высокопрочный металл имел бы много возможных применений. В следующем параграфе будут обсуждаться некоторые примеры того, как наноструктура влияет на оптические свойства материала.

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

Одним из старейших примеров использования нанотехнологии является цветное витражное стекло средневековых соборов, представляющее собой прозрачное тело с включениями в виде наноразмерных металлических частиц. Стекла, содержащие небольшое количество диспергированных нанокластеров, демонстрируют разнообразие необычных оптических свойств с широкими возможностями приме-

нения. Длина волны максимального оптического поглощения, в существенной степени определяющая цвет стекла, зависит от размера и типа металлических частиц. На рис. 6.17 показан пример влияния размера наночастиц золота на оптический спектр поглощения  $\text{SiO}_2$ -стекла в видимом диапазоне. Эти данные подтверждают смещение пика оптического поглощения к более коротким длинам волн при уменьшении размеров наночастиц с 80 до 20 нм. Такой спектр вызывается плазменным поглощением в металлических наночастицах. При очень высоких частотах электроны проводимости в металле ведут себя как плазма, то есть электрически нейтральный ионизированный газ, в котором отрицательными зарядами являются подвижные электроны, а положительный заряд остается на неподвижных атомах решетки. Если кластеры имеют размеры меньше длины волны падающего света и хорошо рассеяны, так что могут рассматриваться как невзаимодействующие друг с другом, то электромагнитная волна вызывает колебания электронной плазмы, приводящие к ее поглощению. Для вычисления зависимости коэффициента поглощения от длины волны можно использовать теорию, развитую Майем (Мie). Коэффициент поглощения  $\alpha$  маленькой сферической частицы металла, находящейся в непоглощающей среде, задается как

$$\alpha = \frac{18 \pi N_s V n_0 \epsilon_2^3 / \lambda}{[\epsilon_1 + 2n_0^2]^2} + \epsilon_2^2, \quad (6.8)$$

где  $N_s$  – концентрация сфер объемом  $V$ ,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости сфер,  $n_0$  – показатель преломления непоглощающей среды и  $\lambda$  – длина волны падающего света.

Другим важным для технологии свойством композитных металлизированных стекол является оптическая нелинейность, то есть зависимость показателей преломления от интенсивности падающего света. Такие стекла имеют существенную восприимчивость третьего порядка, что приводит к следующему виду зависимости показателя преломления  $n$  от интенсивности падающего света  $I$ :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (6.9)$$

Нелинейные оптические эффекты могут использоваться при создании оптических ключей, которые могли бы стать основными элементами фотонного компьютера.

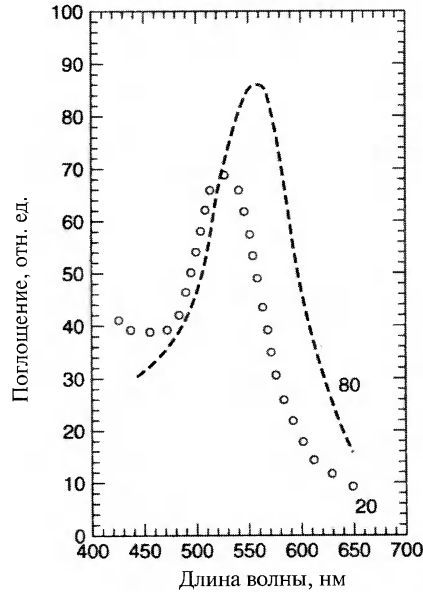
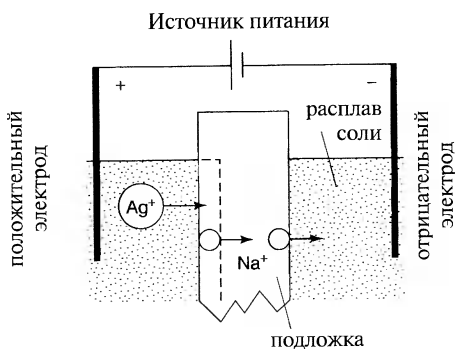
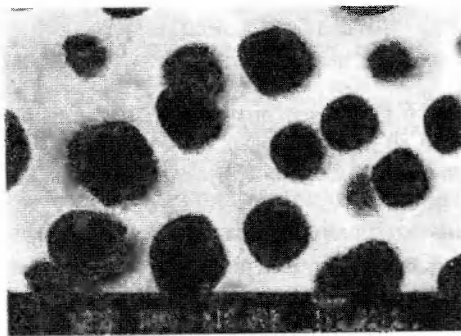


Рис. 6.17. Спектр оптического поглощения 20 и 80 нанометровых наночастиц золота, введенных в стекло.



**Рис. 6.18.** Ионнообменная установка, использующая электрическое поле для допирования стеклянной подложки ионами металла, например  $\text{Ag}^+$ .



**Рис. 6.19.** Изображение поверхности протравленного кремния *n*-типа, полученное в сканирующем электронном микроскопе. Поры микронных размеров выглядят как темные области.

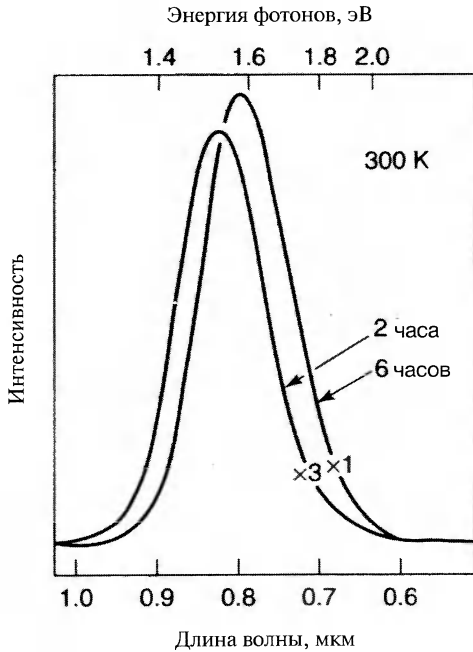
между электродами, к которым приложено напряжение указанной на рис. 6.18 полярности. Ионы натрия в стекле диффундируют к отрицательному электроду, а серебро диффундирует из серебросодержащего электролита на поверхность стекла.

### 6.1.8. Пористый кремний

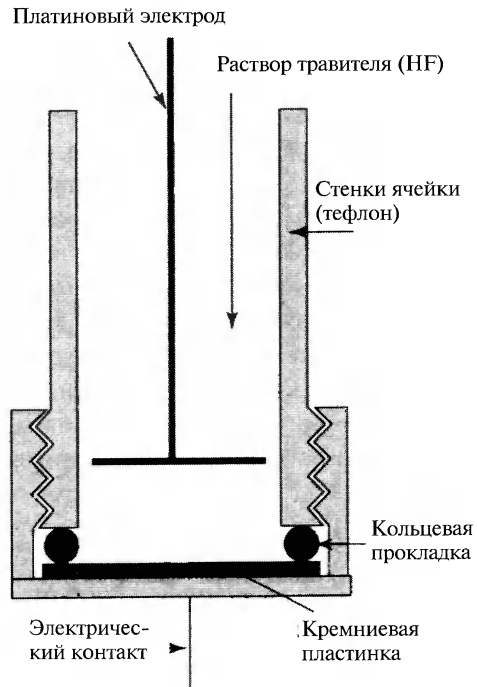
При электрохимическом травлении кремниевой пластины образуются поры. На рис. 6.19 показано изображение плоскости (100) кремния, полученное на сканирующем туннельном микроскопе после травления. Видны поры (темные области) микронных размеров. Такой материал называют пористым кремнием (PoSi). Меняя условия обработки, можно добиться нанометровых размеров таких пор. Интерес к исследованиям пористого кремния возрос в 1990 году, когда была об-

Когда размеры частиц уменьшаются до 10 нм, начинают играть важную роль эффекты квантовой локализации, изменяющие оптические характеристики материала. Квантовая локализация обсуждается в Главе 9.

Самый старый метод получения композитных металлизированных стекол состоит в добавлении металлических частиц к расплаву. Однако при этом сложно управлять свойствами стекла, зависящими от степени агрегированности частиц. Поэтому были разработаны более управляемые процессы, такие как ионная имплантация. Стекло обрабатывается ионным пучком, состоящим из атомов имплантируемого металла с энергиями от 10 кэВ до 10 МэВ. Для внедрения металлических частиц в стекло используется также ионный обмен. На рис. 6.18 показана экспериментальная установка для введения частиц серебра в стекло путем ионного обмена. Одновалентные приповерхностные атомы, например, натрия, присутствующий в приповерхностных слоях во всех стеклах, замещается другими ионами, например серебром. Для этого стеклянная основа помещается в расплав соли, находящийся



**Рис. 6.20.** Спектры фотолуминесценции пористого кремния при комнатной температуре для двух времен травления. Следует обратить внимание на разный масштаб этих двух кривых.



**Рис. 6.21.** Ячейка для травления кремниевой пластинки в растворе плавиковой кислоты (HF) с целью образования пор.

наружена его флюоресценция при комнатной температуре. Люминесценцией называется поглощение энергии веществом с последующим ее переизлучением в видимом или близком к видимому диапазоне. Если эмиссия происходит за время менее  $10^{-8}$  с, процесс называется флюоресценцией, а если наблюдается задержка переизлучения, то — фосфоресценцией. Обычный (не пористый) кремний обладает слабой флюоресценцией между 0,96 и 1,20 эВ, то есть на энергиях, близких к ширине запрещенной зоны, составляющей при комнатной температуре 1,125 эВ. Такая флюоресценция в кремнии является следствием переходов электронов через запрещенную зону. Однако, как можно видеть на рис. 6.20, пористый кремний демонстрирует сильную индуцируемую светом люминесценцию с энергиями заметно больше 1,4 эВ при температуре 300 К. Положение пика в эмиссионном спектре определяется временем травления образца. Это открытие получило большой резонанс из-за возможности использования фотоактивного кремния в хорошо отработанных технологиях с целью создания новых дисплеев или оптоэлектронных пар. Кремний — самая распространенная основа транзисторов, являющихся переключателями в компьютерах.

На рис. 6.21 показан один из способов травления кремния. Образец помещают на металлическое, например, алюминиевое дно контейнера, стенки которого

сделаны из полиэтилена или тефлона, не реагирующих с плавиковой кислотой (HF), которая используется в качестве травителя. Между платиновым электродом и кремниевой пластиной подается напряжение, причем кремний выступает положительным электродом. Параметрами, влияющими на характеристики пор, являются концентрация HF в электролите, сила тока, присутствие поверхностно-активных веществ и полярность приложенного напряжения. Атомы кремния имеют четыре валентных электрона и образуют связи в кристалле с четырьмя ближайшими соседями. Если заменить один из них атомом фосфора, имеющим пять валентных электронов, то четыре его электрона будут участвовать в образовании связей с четырьмя ближайшими атомами кремния, оставляя один электрон не связанным и способным участвовать в переносе заряда, внося вклад в проводимость. Это создает в запрещенной зоне уровни, лежащие близко к дну зоны проводимости. Кремний с примесью такого рода называется полупроводником n-типа. Если атом примеси – алюминий, имеющий три валентных электрона, то для образования четырех связей с ближайшими атомами одного электрона не хватает. Структура, возникающая в таком случае, называется дыркой. Дырки тоже могут участвовать в переносе заряда и увеличивать проводимость. Кремний, легированный таким образом, называется полупроводником p-типа. Оказывается, что размер пор, образующихся в кремнии, зависит от того, какого он типа, n- или p-. При травлении кремния p-типа образуется очень тонкая сеть пор с размерами менее 10 нм.

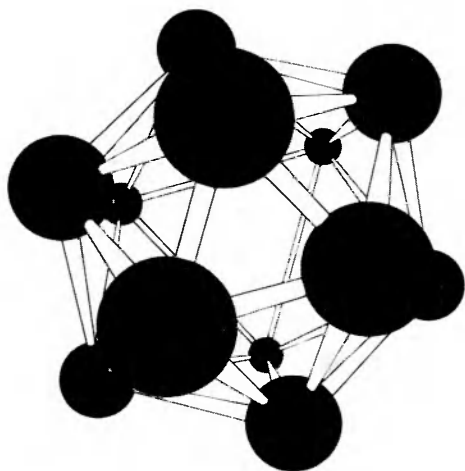
Для объяснения происхождения люминесценции пористого кремния было предложено множество теорий, основанных на разных гипотезах, в которых учитывались следующие факторы: присутствие оксидов на поверхности пор; влияние состояния дефектов поверхности; образование квантовых проволок, квантовых точек и обусловленная ими квантовая локализация; поверхностные состояния квантовых точек. Пористый кремний также демонстрирует электролюминесценцию, при которой свечение вызывается небольшим напряжением, приложенным к образцу, и катодолюминесценцию, вызываемую бомбардирующими образец электронами.

## 6.2. Наноструктурированные кристаллы

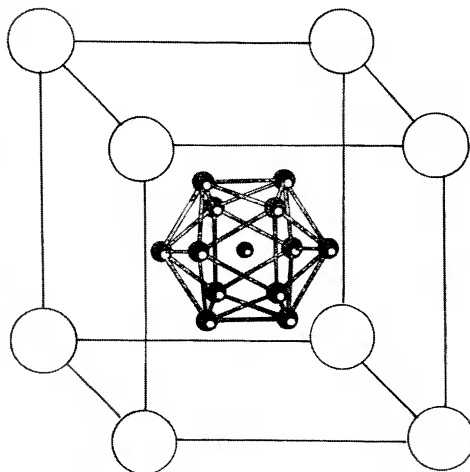
В этом разделе обсуждаются кристаллы, построенные из упорядоченного массива наночастиц.

### 6.2.1 Природные нанокристаллы

Существуют некоторые объекты, которые можно назвать природными нанокристаллами. Рассмотрим двенадцатиатомный кластер бора икосаэдрической структуры с 20-ю гранями. Существует несколько кристаллических фаз твердого бора, в которых кластер  $B_{12}$  выступает строительным элементом. Одна из таких фаз с тетрагональной симметрией содержит 50 атомов в элементарной ячейке, включая четыре икосаэдрических кластера  $B_{12}$ , связанных друг с другом с помощью промежуточных атомов бора. Другая фаза, состоящая из гексагонально упорядо-



**Рис. 6.22.** Икосаэдрическая структура кластера бора, содержащего 12 атомов. Этот кластер является основным элементом нескольких решеток бора.



**Рис. 6.23.** Возможная ОЦК структура решетки, образованной калием и кластерами  $Al_{13}$ .

ченных кластеров  $B_{12}$ , показана на рис. 6.22. Конечно, существуют и другие аналогичные нанокристаллы, например, фуллереновые, которые образуют решетку, показанную на рис. 5.7 (Глава 5).

### 6.2.2. Теоретическое предсказание существования кристаллических решеток из нанокластеров

Рассматривая кластеры как суператомы, можно прийти к интригующей возможности построения твердых материалов нового типа, структурными элементами которых являются не атомы или ионы, а кластеры атомов. Твердые тела, построенные из таких кластеров, могут обладать новыми интересными свойствами. Сделаны некоторые теоретические предсказания относительно свойств твердых тел, построенных из таких кластеров как  $Al_{12}C$ . Атом углерода включен в структуру для достижения количеством валентных электронов числа 40, при котором происходит замыкание электронных оболочек кластера, что повышает его стабильность. Это — необходимое условие для построения твердых тел, так как кластеры с незамкнутыми оболочками могут химически взаимодействовать с соседями, что приведет к образованию более крупных кластеров. С помощью вычислений предсказано, что ГЦК-структура  $Al_{12}C$  обладает очень малой шириной щели, составляющей порядка 0,05 эВ, то есть материал будет полупроводящим. Рассматривалась и возможность построения ионных твердых тел из кластеров  $KAl_{13}$ . Так как сродство к электронам у кластера  $Al_{13}$  близко к таковому для хлора, возможно, что это вещество будет иметь структуру, аналогичную структуре KCl. На рис. 6.23 показана возможная ОЦК структура такого материала. Вычислено,

что энергия связи такого материала составляет 5,2 эВ, что сравнимо с энергией связи КСl, составляющей 7,19 эВ. Такое кластерное твердое тело весьма стабильно. Эти вычисления показывают, что возможны новые твердые тела с кластерами в качестве структурных единиц, и что такие тела будут обладать новыми интересными свойствами. Можно предположить даже появление новых высокотемпературных сверхпроводников с подобной структурой. Возможно, что из кластеров, обладающих магнитным моментом, можно построить и новые ферромагнитные материалы.

### 6.2.3. Упорядоченные структуры наночастиц в цеолитах

Другой подход, дающий возможность формирования похожих на решетку структур наночастиц, состоит во введении их в цеолиты. Цеолиты, такие как минерал фожазит  $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с кубической структурой, являются пористыми материалами, поры которых расположены в пространстве регулярно. Эти поры достаточно велики для того, чтобы в них помещались небольшие кластеры, которые удерживаются в порах слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. На рис. 6.24 схематически показано расположение кластеров в цеолите. Поры заполняются введением добавляемого вещества в расплавленном состоянии. Если использовать такие цеолиты как морденит, структура которого показана на рис. 6.25, то таким путем можно получить маломерные наноструктурированные тела. Морденит пронизан длинными параллельными каналами диаметром 0.6 нм. В эти каналы можно ввести селен, формируя таким образом одноатомные цепочки. В тригональных кристаллах селена также присутствуют параллельные цепочки атомов, но они расположены близко друг к другу, так что между ними происходит взаимодействие. В мордените это взаимодействие существенно ослабляет-

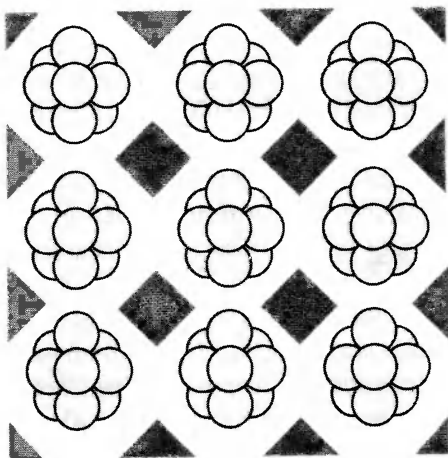


Рис. 6.24. Схема расположения кластеров в порах цеолитов.

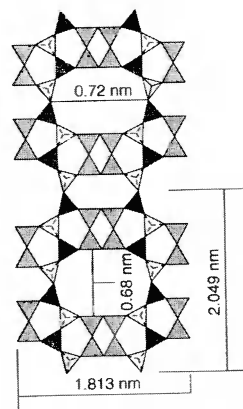


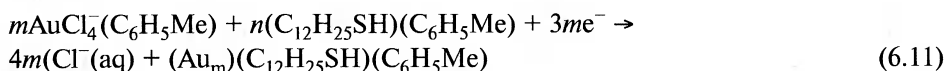
Рис. 6.25. Иллюстрация длинных параллельных каналов в кристаллах морденита, орторомбической разновидности цеолита  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_{10})\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



ся, и электронная структура отличается от таковой в кристаллах чистого селена. Это приводит к показанным на рис. 6.26 различиям спектров оптического поглощения в кристаллах селена и селене в мордените.

#### 6.2.4. Кристаллы из металлических наночастиц

Двухэтапное восстановление  $\text{AuCl}_4^-$  боргидридом натрия в водном растворе толуола в присутствии алкантиола ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ) приводит к образованию покрытых тиолом наночастиц золота  $\text{Au}_m$ , входящих в состав органического соединения. Общая схема реакции выглядит так:



По сути, результатом синтеза является соединение, обозначаемое как *c*-Au:SR, где SR –  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH})_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})$ , а Me – метильный радикал  $-\text{CH}_3$ . При исследовании материала посредством рентгеновской дифракции кроме размытых пиков от атомных плоскостей наночастиц золота обнаруживается серия острых пиков на малых углах рассеяния, наличие которой означает, что наночастицы в матрице из SR сформировали гигантскую трехмерную решетку. Установлено, что ее кристаллическая структура соответствует ОЦК. Хорошо упорядоченное симметричное расположение больших наночастиц золота появилось в результате самосборки в процессе химической реакции.

Сверхрешетки наночастиц серебра могут формироваться из аэрозоля. Такие решетки – это электрически нейтральные упорядоченные структуры наночастиц серебра в плотной матрице из поверхностно-активного алкантиола – линейной молекулы  $n-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ . Процесс ее получения включает испарение серебра при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  в проточной нагретой атмосфере высокоочищенного гелия. Затем поток быстро охлаждают до примерно  $400\text{ K}$ , что приводит к конденсации серебра в нанокристаллы. Рост кластеров можно резко прекратить расширением гелия при пропускании потока через коническую воронку с его одновременным смешиванием с холодным гелием. Находящиеся в потоке нанокристаллы

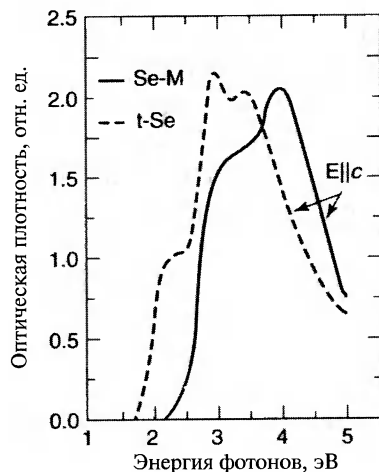


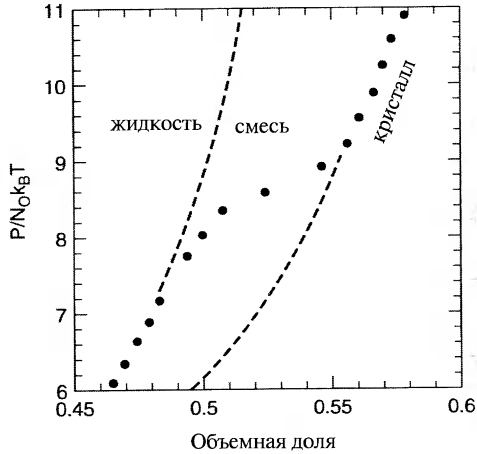
Рис. 6.26. Спектры оптического поглощения цепочки атомов селена в мордените (сплошная линия, Se-M) и кристаллического селена (пунктирная линия, t-Se), демонстрирующие сдвиг максимума поглощения и изменение его формы.

конденсируются в растворе молекул алкилтиола. Материал, полученный таким способом, имеет структуру сверхрешетки наночастиц серебра с ГЦК-упорядочиванием и расстояниями между частицами  $< 3$  нм. Наночастицы металла интересны тем, что вследствие квантовой локализации и квантования уровней электронов их оптические свойства и проводимость могут быть модифицированы простым изменением размеров.

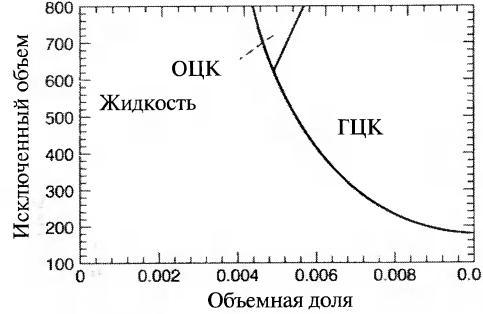
Когда размеры кристалла по порядку величины приближаются к длине волны де Бройля электронов проводимости, кластеры металлов могут демонстрировать новые электронные свойства. Они характеризуются очень высокой оптической поляризуемостью и нелинейной электропроводностью с малыми значениями энергии термоактивации. Наблюдаются кулоновская блокада и кулоновские ступеньки на вольтамперной характеристике. Явление кулоновской блокады обсуждается в Главе 9. Объекты низкой размерности, такие как квантовые точки и квантовые проволоки, создаются по принципу отсечения всего лишнего, то есть удаления объемных частей вещества, после которого остаются наноразмерные проволоки и точки. Такие наноструктуры также обсуждаются в Главе 9.

### 6.2.5. Упорядоченные решетки наночастиц в коллоидных суспензиях

Коллоидная суспензия состоит из маленьких сферических частиц размером 10 — 100 нм, взвешенных в жидкости. Взаимодействие между частицами носит характер отталкивания жестких сфер, то есть центры частиц не могут приближаться друг к другу на расстояния, меньшие диаметра частиц. Однако возможно увеличение расстояния, на котором еще происходит отталкивание частиц, с целью препятствования их агрегированию. Этого можно добиться сообщив частицам электростатический заряд. Другой способ состоит в прикреплении к наночастицам молекул растворимого полимера, которые образуют на ней подобие плотной щетки с гибкими волокнами. Когда частицы в таких «шубах» приближаются друг к другу, щетки сжимаются, и между частицами возникает отталкивание. И в случае зарядов, и в случае полимерных щеток отталкивание действует на расстояниях, сравнимых с размером частиц. Это называется мягким отталкиванием. Если частицы занимают более 50% объема материала, их пространственное расположение упорядочивается в решетку. Структура таких решеток обычно ГПУ, ГЦК или ОЦК. На рис. 6.27 показаны результаты рентгеновского измерения плотности в 3 ммоль/литр растворе соли, содержащем 720 нм сферы полистирола. Прерывистые линии соответствуют уравнению состояния материала. Давление  $P$  нормализовано на тепловую энергию  $k_B T$ , а по оси абсцисс отложена доля частиц в жидкости. С ее ростом наблюдается постепенный фазовый переход от неупорядоченного расположения частиц в жидкости к образованию ими решетки. Между ними находится смешанная область, в которой присутствуют и жидкая, и кристаллическая фазы. Такой процесс называется переходом Кирквуда-Алдера, им можно управлять посредством изменения концентрации частиц или их заряда. При высо-



**Рис. 6.27.** Уравнения состояний (штриховые линии) как функции доли 720 нм сфер стирола в растворе соли с концентрацией 3 ммоль/литр. Постоянная  $N_0$  — число Авогадро.



**Рис. 6.28.** Фазовая диаграмма суспензии мягких сферических частиц, на которой отмечены области существования объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) фаз. По вертикальной оси отложен объем, недоступный частице из-за наличия других частиц. Исключаемый объем масштабирован на куб дебаевского радиуса экранирования, характеризующего состояние взаимодействия.

ких концентрациях или в случае короткодействующего отталкивания возникает структура ГЦК-решетки. Увеличение расстояния отталкивания или понижение концентрации приводит к образованию ОЦК решетки с несколько меньшей плотностью упаковки. На рис. 6.28 показана фазовая диаграмма системы мягких сферических частиц. Исключаемый объем — это объем, недоступный данной частице из-за присутствия других частиц. Варьируя долю объема, занимаемого твердой фракцией, можно вызвать структурный фазовый переход между гранецентрированной и объемноцентрированной решетками. Можно изменить условия таким образом, чтобы между частицами возник потенциал притяжения. В случае заряженных частиц в водном растворе этого можно добиться добавлением в раствор электролита. В таком случае происходит скачкообразная агрегация.

### 6.2.6. Наноструктурированные кристаллы для фотоники

В кристалле для фотоники диэлектрические частицы образуют решетку с расстояниями между частицами, сравнимыми с длиной волны видимого света. Такие кристаллы обладают интересными оптическими свойствами. Перед началом обсуждения этих свойств следует немного рассказать об отражении волн электронов в обычных кристаллических решетках металлов.

Волновую функцию электрона в металле в приближении свободных электронов можно записать как

$$\Psi_{k[r]} = \left[ \frac{1}{V} \right]^{1/3} e^{ikr}, \quad (6.12)$$

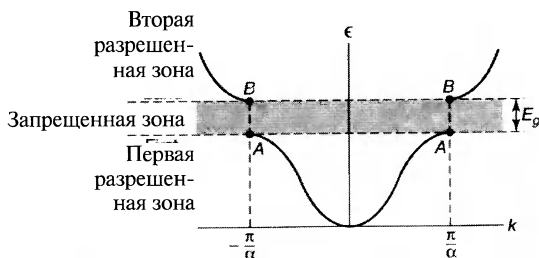


Рис. 6.29. Зависимость энергии  $E$  от волнового числа  $k$  для одномерной цепочки атомов.

атомов. На рис. 6.29 показана зависимость энергии от волнового числа для одномерной решетки из одинаковых ионов. Энергия пропорциональна квадрату волнового числа  $E = \hbar^2 k^2 / 8\pi^2 m$  везде, за исключением области вблизи границы зоны, на которой  $k = \pm \pi/a$ . Важным результатом этой модели является появление щели шириной  $E_g$ , означающее, что определенные длины волн или волны с некоторыми волновыми числами в решетке распространяться не могут. Такая ситуация возникает вследствие брэгговского отражения. Рассмотрим набор параллельных плоскостей решетки, содержащих атомы и находящихся на расстоянии  $d$  друг от друга. Разность хода двух волн, отразившихся от соседних плоскостей, составляет  $2d \sin \Theta$ , где  $\Theta$  — угол падения, то есть угол между волновым вектором и плоскостями. Если разность хода равна половине длины волны, то в результате интерференции отраженных волн они гасятся и, таким образом, не могут распространяться в решетке, что и приводит к возникновению энергетической щели. Щель является следствием периодичности решетки и волновой природы электронов.

В 1987 году Яблонович и Джон предложили идею создания решетки с такими расстояниями в ней, при которых свет претерпевал бы Брэгговское отражение. Для видимого света это приводит к расстояниям между частицами в такой решетке около 0,5 мкм или 500 нм, то есть в 1000 раз большим, чем между атомами в кристалле, но все еще в 100 раз меньшим толщины человеческого волоса. Такие кристаллы приходится создавать искусственно с помощью электронно-лучевой или рентгеновской литографии. По существу, — это периодическая структура диэлектрических частиц с расстояниями между ними порядка 500 нм. Основной их особенностью является симметрия и периодичность изменений диэлектрической проницаемости. Первый такой трехмерный кристалл был создан Яблоновичем для микроволнового излучения следующим способом: на брусок диэлектрика накладывалась маска с упорядоченно расположенными отверстиями, и по этой маске материал просверливался в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Сборка микрообработанных кремниевых пластин в пакеты с заданным расстоянием между ними являет собой другой метод получения подобных кристаллов. Еще один подход заключается в создании решетки из отдельных несоприкасаю-

где  $V$  — объем твердого тела,  $p = \hbar k$  — импульс. Волновое число  $k$  связано с длиной волны  $\lambda$  посредством выражения  $k = 2\pi/\lambda$ . В модели почти свободных электронов валентные электроны и электроны проводимости рассматриваются как не взаимодействующие между собой свободные частицы, находящиеся в периодическом потенциале, создаваемом положительно заряженными ионными остовами

щихся диэлектрических элементов. На рис. 6.30 показан пример двумерного кристалла, образованного упорядоченными в квадратную решетку диэлектрическими стерженьками.

Описание поведения света в таких кристаллах требует решения уравнения Максвелла с периодически меняющейся диэлектрической проницаемостью. Связанное с ним уравнение Гельмгольца в отсутствие внешних токов записывается в виде

$$\nabla^2 H(r) + \varepsilon \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \right] H(r) = 0, \quad (6.13)$$

где  $H$  — магнитное поле в электромагнитной волне и  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость элементов, составляющих кристалл. Для света в подобных кристаллах удается найти точное решение этого уравнения и получить закон дисперсии, то есть зависимость частоты или энергии от длины волны или волнового числа. Такое решение становится возможным из-за того, что фотоны в этой системе слабо взаимодействуют друг с другом. На рис. 6.31 приведен закон дисперсии поперечных магнитных мод для стержней из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\varepsilon = 8.9$ ) радиусом 0,37 мм и длиной 100 мм, расположенных как показано на рис. 6.30. Это соответствует периодическим изменениям магнитного вектора  $H$  электромагнитной волны. Расстояние между центрами стержней составляет 1,87 мм. Эта решетка сконструирована для микроволнового диапазона, но ее свойства аналогичны свойствам более плотных решеток из меньших стержней, предназначенных для волн видимого диапазона. Знаки  $\Gamma$  и  $X$  относятся к точкам высокой симметрии в  $k$ -пространстве квадратной решетки. Эти результаты показывают наличие запрещенной для фотонов зоны, то есть диапазона частот, в котором электромагнитная энергия не может распро-

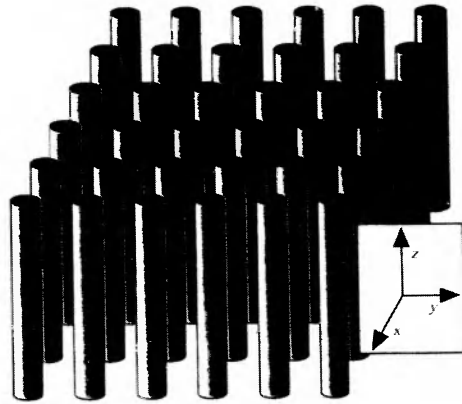


Рис. 6.30. Двумерный кристалл для фотоники, созданный упорядоченным расположением длинных цилиндров из диэлектрического материала в узлах квадратной решетки.

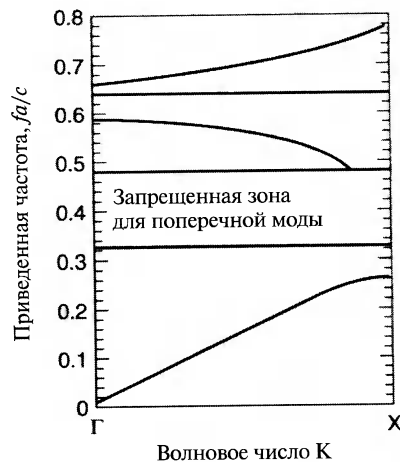
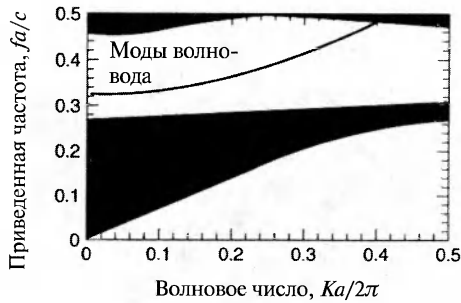


Рис. 6.31. Часть дисперсионной кривой для поперечных магнитных мод кристалла для фотоники, образуемого квадратной решеткой стержней из оксида алюминия. По оси ординат отложена частота  $f$ , умноженная на параметр решетки  $a$  и деленная на скорость света  $c$ .



**Рис. 6.32.** Влияние удаления одного ряда стержней из квадратной решетки кристалла, которое приводит к появлению уровня в запрещенной зоне со свойствами волновода. По оси ординат отложена частота  $f$ , умноженная на параметр решетки  $a$  и деленная на скорость света  $c$ .

показано на рис. 6.32. Это действие аналогично введению примесей  $n$ - или  $p$ -типа в полупроводник для создания локальных уровней в запрещенной зоне. Волновод подобен трубке, пространственно ограничивающей распространение электромагнитной энергии и позволяющей ей течь только в одном направлении. Интересной особенностью такого волновода является то, что свет в нем может распространяться и при резких поворотах канала, в отличие от оптоволоконного кабеля. Из-за того, что частота света в канале лежит в запрещенной зоне, свет не может выйти из него в кристалл. То есть он будет следовать направлению канала даже в случае резкого поворота. Распространение света без потерь в оптоволоконном кабеле основано на явлении полного внутреннего отражения на внутренней поверхности кабеля. Если волокно изогнуть слишком сильно, угол падения становится слишком велик для полного внутреннего отражения и свет в повороте выходит из волокна, вызывая потери энергии.

Путем удаления одного стержня или изменения его радиуса в таком кристалле можно создать резонансную полость. Это также создает уровень в запрещенной зоне. Оказывается, что частота этого уровня зависит от радиуса стержня, как видно из рис. 6.33. На нем также показаны описанные выше волновая и диэлектрическая зоны. Такая зависимость дает способ настройки частоты полости. Возможность управлять интенсивностью света и собирать его в малых областях создает перспективу использования таких кристаллов в качестве фильтров и связующих устройств в лазерных системах. Спонтанная эмиссия — это эмиссия света, происходящая при релаксации возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией. Способность управлять спонтанной эмиссией — необходимое условие нормальной работы лазера. Скорость релаксации атомных возбуждений зависит от коэффициента связи между атомом и фотоном и плотности доступных для излучаемого фотона мод электромагнитных колебаний. Описанные выше структуры позволяют управлять этими параметрами независимо.

страняться по такой решетке. Ниже щели интенсивность света большая, и по аналогии с терминами валентная зона и зона проводимости эта область называется диэлектрической зоной. Выше щели интенсивность света низка, и эта область называется волновой зоной.

Теперь рассмотрим, что произойдет при введении в такую решетку линейного дефекта, заключающегося в отсутствии одного ряда стержней. Область, где стержни удалены, будет работать как волновой канал, в котором разрешена частота, ранее находившаяся в запрещенной зоне, как

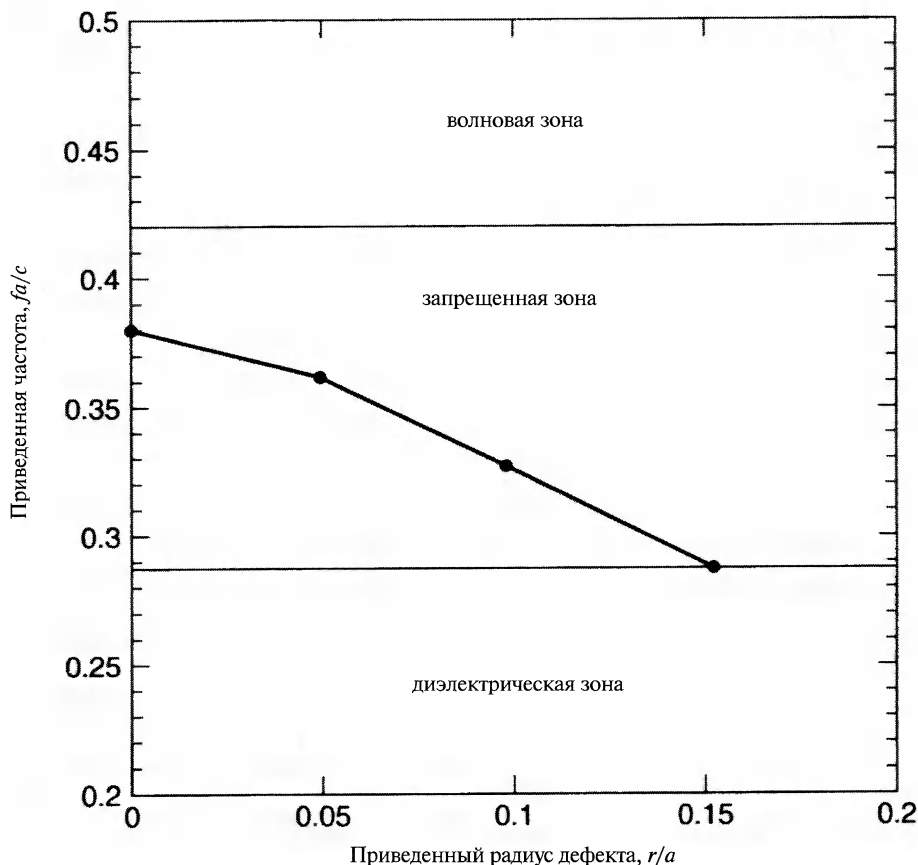


Рис. 6.33. Зависимость частоты локализованных состояний в запрещенной зоне в зависимости от радиуса одного стержня  $r$  в квадратной решетке. По оси ординат отложена частота  $f$ , умноженная на параметр решетки  $a$  и деленная на скорость света  $c$ .

Полупроводниковые технологии составляют основу интегрированной электроники. Задача размещения большого количества транзисторов на одном чипе требует дальнейшей миниатюризации элементов. К сожалению, это приводит к росту сопротивления и большей диссипации энергии. Одно из возможных направлений развития микросхемной техники в будущем состоит в использовании света и фотоники. Свет в диэлектрической среде движется гораздо быстрее, чем электрон в проводе, и может передавать большее количество информации в единицу времени. Полоса пропускания оптических систем, таких как оптоволоконные кабели, лежит в диапазоне терагерц, а электронных систем (с током, текущим по проводам) — несколько гигагерц, т.е. на 3 порядка ниже. Фотоника обладает большим потенциалом для того, чтобы стать в будущем основой для интегрированных оптических цепей.

## Литература

- S. A. Asher et al., *Mesoscopically Periodic Photonic Crystal Materials for Linear and Non Linear Optics and Chemical Sensing*, MRS Bulletin, Oct. 1998
- I. Chang, "Rapid Solidification Processing in Nanocrystalline Metallic Alloys", *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, ed., Academic Press, San Diego, 2000, Vol. 1, Chapter 11, p. 501
- A. L. Gast and W. B. Russel, "Simple Ordering in Complex Fluids", *Phys. Today*, (Dec 1998)
- J. E. Gordon, *New Science of Strong Materials*, Penguin Books, Middlesex, UK, 1968
- J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve and S. Fan, "Photonic Crystals", *Nature*, 386, 143 (1997)
- C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu and A. Inoue, Ductility of Nanostructured materials, *MRS Bulletin*, Feb 1999
- M. Marder and J. Fineberg, "How Things Break", *Phys. Today* (Sept 1996)
- R. L. Whetten et al., "Crystal Structure of Molecular Gold Nanocrystal Array", *Acc. Chem. Res.*, 32, 397 (1999)



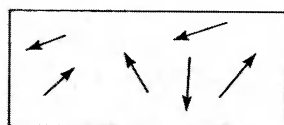
## ГЛАВА 7.

# ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В НАНОСТРУКТУРАХ

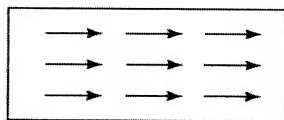
### 7.1. Основы ферромагнетизма

В этой главе будет обсуждаться влияние наноструктуры на различные характеристики ферромагнетиков, а именно, влияние на них размеров нанозерен, составляющих объемные магнитные материалы. Будет рассмотрен вопрос конструирования свойств магнитных материалов, использующихся в разных областях деятельности, посредством изменения размеров зерна. Для лучшего понимания роли наноструктуры в ферромагнетизме далее будет представлен краткий обзор свойств ферромагнетиков. В Главе 4 было показано, что некоторые атомы, имеющие не до конца заполненные электронные оболочки, обладают собственным магнитным моментом и, в сущности, ведут себя как маленькие постоянные магниты. Степень намагниченности макроскопического тела определяется величиной суммарного магнитного момента, являющегося векторной суммой атомарных магнитных моментов. Атомы различных переходных подгрупп периодической таблицы Менделеева могут обладать собственным магнитным моментом, поскольку содержат не полностью заполненные внутренние электронные оболочки, на которых присутствуют электроны с неспаренным спином. В атоме железа вокруг ядра движутся 26 электронов. Восемнадцать из них заполняют внутренние оболочки так же, как в атоме аргона. На  $d$  уровне с  $n = 3$  присутствуют только 6 из возможных 10 электронов, так что он не заполнен, и на нем остается 4 свободных места. Эта незаполненность электронной  $d$ -оболочки приводит к наличию у атома железа большого магнитного момента.

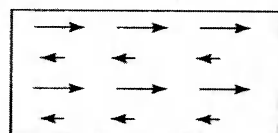
При образовании кристалла из атомов, обладающих магнитными моментами, например, железа, может реализоваться один из нескольких различных способов расположения магнитных моментов отдельных атомов по отношению друг к другу. На рис. 7.1 показаны некоторые возможные типы упорядочения в двумерном случае. Острые стрелки обозначает северный полюс крошечного магнита, связанного с атомом. Если магнитные моменты ориентированы случайно, как показано на рис. 7.1а, полный магнитный момент кристалла равен нулю, и такое состояние называется парамагнитным. При приложении постоянного магнитного поля к такому кристаллу происходит некоторое упорядочивание магнитных моментов с преимущественной их ориентацией по полю, что создает в кристалле небольшой суммарный магнитный момент. В ферромагнитном кристалле в пределах некоторого объема все атомные моменты ориентированы одинаково даже в отсутствие внешнего магнитного поля, как показано на рис. 7.1б, так что кристалл как целое обладает магнитным моментом и ведет себя как стержневой



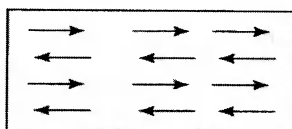
(а) парамагнетик



(б) ферромагнетик



(в) ферримагнетик



(г) антиферромагнетик

**Рис. 7.1.** Схемы различных типов упорядочивания магнитных моментов отдельных атомов, составляющих (а) парамагнетик, (б) ферромагнетик, (в) ферримагнетик и (г) антиферромагнетик.

магнит, создавая вокруг себя постоянное магнитное поле. Если кристалл состоит из двух типов атомов с разной величиной магнитного момента, может возникнуть состояние, называемое ферримагнитным, что показано на рис. 7.1в, где длина стрелки соответствует величине момента атома. Такие кристаллы также ведут себя как постоянные магниты. В антиферромагнетике соседние моменты ориентированы антипараллельно, как показано на рис. 7.1г, и такой материал не обладает магнитным моментом. В данной главе будет рассматриваться преимущественно ферромагнитное упорядочение.

Теперь рассмотрим причины того, что в некоторых материалах моменты отдельных атомов упорядочиваются, а в некоторых — нет. Когда постоянный магнит помещают в постоянное магнитное поле, магнитный момент стремится занять положение по направлению поля. В кристалле каждый атом, обладающий магнитным моментом, создает вокруг себя магнитное поле.

Если магнитный момент достаточно велик, создаваемое им постоянное магнитное поле может вынудить магнитные моменты ближайших соседей сориентироваться так же, как и он сам. Это может произойти в том случае, если энергия взаимодействия больше, чем энергия  $k_B T$  тепловых колебаний атомов решетки. Взаимодействие между магнитными моментами атомов может быть двух типов: обменное и дипольное. Обменное взаимодействие является чисто квантовым эффектом и обычно сильнее, чем дипольное.

В случае малых частиц, обладающих магнитным моментом (таких, например, как электроны), наложение магнитного поля приводит к тому, что проекция вектора спина на направление магнитного поля может принимать лишь два значения:  $\pm 1/2 \mu_B$ , где  $\mu_B$  — единичный магнитный момент, называемый магнетонном Бора. Волновая функция состояния  $+1/2 \mu_B$  обозначается  $\alpha$ , состояния  $-1/2 \mu_B$  —  $\beta$ . Числа  $\pm 1/2$  называются спиновыми квантовыми числами  $m_s$ . Для двухэлектронной системы невозможно указать, какой электрон в каком состоянии находится. Принцип запрета Паули запрещает двум электронам, находящимся на одном энергетическом уровне, иметь одинаковые спиновые кван-

товые числа  $m_s$ . В квантовой механике это учитывается посредством введение требования антисимметричности волновой функции, то есть, если поменять два электрона местами, их волновая функция меняет знак. Волновая функция, удовлетворяющая этому условию, выглядит так:  $(1/2)^{-1/2} [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)]$ . Энергия их электростатического взаимодействия в этом случае дается интегралом:

$$E = \int \left[ \frac{e^2}{2r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)]^2 dV_1 dV_2 \quad (7.1)$$

Раскрывая скобки, получаем:

$$E = \int \left[ \frac{e^2}{r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(2)]^2 dV_1 dV_2 - \int \left[ \frac{e^2}{r_{12}} \right] [\Psi_A(1)\Psi_B(1)\Psi_A(2)\Psi_B(2)] dV_1 dV_2 \quad (7.2)$$

Первый член соответствует обычному кулоновскому взаимодействию двух заряженных частиц. Второй член, называемый обменным взаимодействием, описывает разницу кулоновской энергии между случаями параллельных и антипараллельных спинов. Можно показать, что при некоторых допущениях обменное взаимодействие можно записать в гораздо более простой форме, а именно, как  $JS_1S_2$ , где  $J$  называют обменным интегралом или константой обменного взаимодействия. Для ферромагнетиков  $J$  имеет отрицательный знак, для антиферромагнетиков — положительный. Из-за того, что обменное взаимодействие имеет место для перекрывающихся орбиталей, это — преимущественно взаимодействие между ближайшими соседями, причем обычно такое взаимодействие доминирует. Другое взаимодействие, имеющее место в решетке магнитных ионов, называется диполь-дипольным и записывается в виде

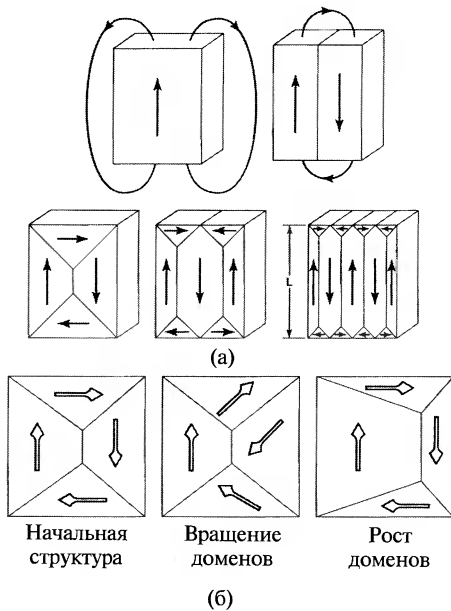
$$\frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}) \frac{\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}}{r^5}, \quad (7.3)$$

где  $\mathbf{r}$  — пространственный вектор между магнитными моментами  $\boldsymbol{\mu}_1$  и  $\boldsymbol{\mu}_2$ , а  $r$  — модуль этого вектора.

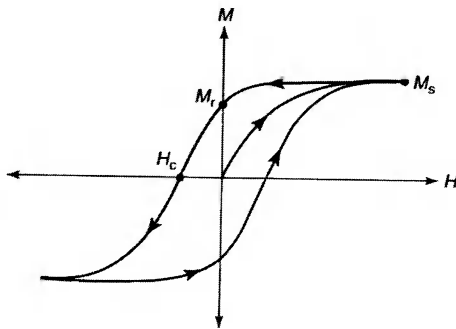
Намагниченность  $M$  объемного образца определяется как полный магнитный момент единицы объема. Она является векторной суммой магнитных моментов всех атомов, деленной на объем образца. При охлаждении от высоких температур намагниченность возрастает, особенно сильно при температуре Кюри  $T_c$ , когда материал становится ферромагнитным, и продолжает расти при дальнейшем уменьшении температуры и ниже точки Кюри. Эмпирическая зависимость намагниченности от температуры при температурах существенно ниже точки Кюри выглядит так:

$$M(T) = M(0)(1 - cT^{3/2}), \quad (7.4)$$

где  $M(0)$  — намагниченность при нуле Кельвин, а  $c$  — константа. Магнитная восприимчивость  $\chi$  образца определяется как отношение намагниченности при



**Рис. 7.2.** (а) – Некоторые примеры доменной структуры ферромагнетиков. (б) – Ее изменения путем вращения или роста доменов под действием магнитного поля.



**Рис. 7.3.** Зависимость намагниченности  $M$  от приложенного магнитного поля  $H$  для магнитотвердого материала. На петле гистерезиса отмечены коэрцитивная сила  $H_c$ , остаточная намагниченность  $M_r$  и намагниченность насыщения  $M_s$ .

процесса проиллюстрированы на рис. 7.2б. На рис. 7.3 приведена кривая намагничивания ферромагнитного материала, то есть зависимость полной намагниченности  $M$  образца от напряженности приложенного внешнего постоянного магнитного поля  $H$ . В системе СИ и  $H$ , и  $M$  измеряются в амперах на метр, в системе СГС единицей  $M$  является электромагнитная единица на грамм, а единицей  $H$  –

определенной температуре к напряженности приложенного магнитного поля  $H$ , то есть  $\chi = M/H$ .

Обычно магнитный момент объемных ферромагнитных материалов ниже точки Кюри меньше, чем теоретический предел, рассчитываемый для случая, когда все атомные моменты направлены одинаково. Это объясняется образованием доменов. Доменами называются области, в которых все магнитные моменты атомов направлены одинаково, так что в пределах одного домена намагниченность достигает насыщения, то есть принимает максимально возможное значение. Однако у разных доменов в образце векторы намагниченности не параллельны друг другу. Таким образом, полная намагниченность всего образца меньше, чем при полном упорядочивании ориентации всех атомных магнитных моментов. Некоторые примеры доменной структуры показаны на рис. 7.2а. Такая структура появляется в образце благодаря уменьшению магнитной энергии образца при формировании доменов.

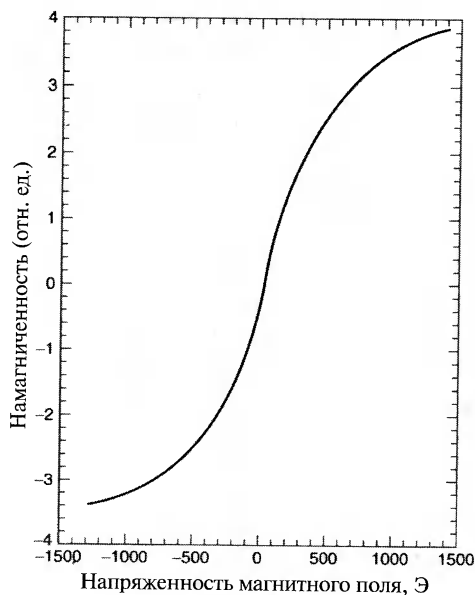
Наложение магнитного поля может увеличить магнитный момент образца. Это происходит двумя способами. В слабых внешних полях объем доменов, ориентированных вдоль поля, увеличивается за счет соседних доменов. В сильных полях имеет место другой механизм намагничивания образца, а именно поворот векторов намагниченности доменов в сторону направления внешнего поля. Оба эти

эрстед. При первоначальном повышении  $H$  намагниченность  $M$  растет до достижения точки насыщения  $M_s$ . При уменьшении  $H$  от точки насыщения  $M$  не уменьшается до тех же значений, которые были в процессе увеличения поля. Кривая при уменьшении поля лежит выше. Такое явление называется гистерезисом и происходит вследствие того, что домены, упорядоченные при возрастании поля, не возвращаются к первоначальному состоянию при понижении поля. Когда внешнее поле достигает нулевого значения, образец все еще сохраняет намагниченность, называемую остаточной намагниченностью  $M_r$ . Для обнуления этой намагниченности требуется приложить поле  $H_c$  в обратном направлении, как показано на рис. 7.3. Это поле, называемое коэрцитивным, вынуждает домены вернуться к первоначальному состоянию. Характер кривой намагничивания ферромагнетика важен при использовании магнитных материалов, так что исследования в этой области с целью создания материалов с разными формами кривой намагничивания продолжаются.

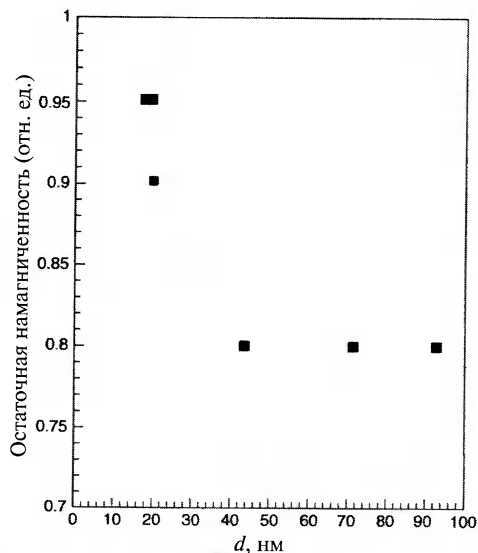
## 7.2. Влияние наноструктурирования объемного материала на магнитные свойства

Различные применения магнитных материалов требуют разных типов кривой намагничивания и ее характеристик. Материалы, используемые в трансформаторах и вращающихся электрических машинах, подвергаются воздействию быстро меняющегося магнитного поля, так что им приходится перемагничиваться много раз в секунду. Это приводит к потере эффективности и нагреву материала. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорциональна площади, ограничиваемой петлей гистерезиса. Для подобного использования необходимы материалы с малой или близкой к нулевой коэрцитивной силой, что уменьшает площадь петли. Такие материалы называют магнитомягкими. С другой стороны, постоянные магниты, используемые для создания больших сильных магнитных полей, должны обладать большой коэрцитивной силой, то есть широкой петлей гистерезиса. Такие материалы называют магнито жесткими. Для них также требуются большие значения насыщения намагниченности.

Наноструктурирование объемных магнитных материалов может применяться для создания материалов с заданным видом кривой намагничивания. Ленты аморфного сплава с составом  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ , полученные методом быстрого охлаждения на холодном барабане и отожженные при температурах от 673 до 923 К в течение одного часа в атмосфере инертного газа, состоят из твердого раствора 10 нм наночастиц железа. Такой сплав достигает индукции насыщения 1,24 Тл, его остаточная индукция составляет 0,67 Тл, а коэрцитивная сила очень мала – 0,53 А/м. Гистерезис петли намагничивания наноразмерных порошков аморфных сплавов с составом  $Fe_{69}Ni_9Co_2$  и размером зерен 10 - 15 нм, полученных путем разложения растворов  $Fe(CO)_5$ ,  $Ni(CO)_4$  и  $Co(NO)(CoO)_3$  в углеводородном



**Рис. 7.4.** Обратимая кривая намагничивания нанопорошка сплава Ni-Fe-Co, демонстрирующая отсутствие гистерезиса. 1 Эрстед =  $10^{-4}$  Тесла

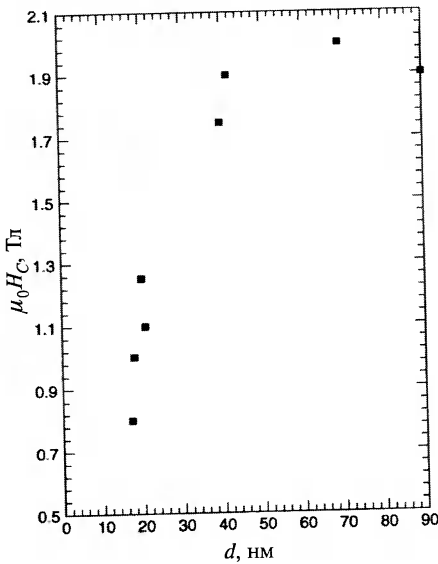


**Рис. 7.5.** Зависимость остаточной намагниченности  $M_r$  от размера  $d$  частиц, составляющих Nd-B-Fe постоянный магнит, отнесенной к значению  $M_s(90)$  для размера зерен 90 нм.

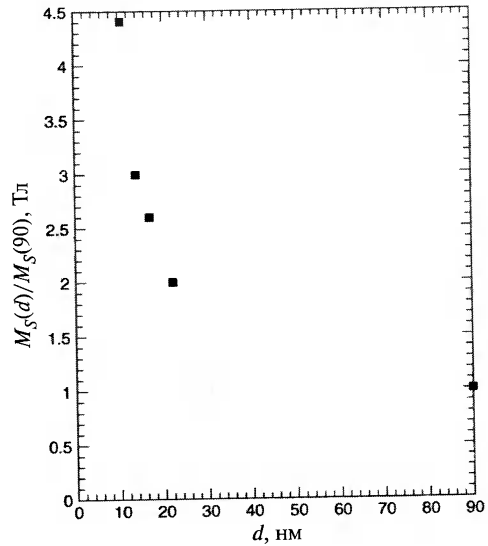
растворителе декалине ( $C_{10}H_{18}$ ) в атмосфере инертного газа, почти отсутствует. На рис. 7.4 показана кривая намагничивания этого материала. Магнитные материалы, в каждом зерне которых существует только один домен, демонстрируют отсутствие гистерезиса и называются суперпарамагнетиками.

Самые сильные постоянные магниты изготавливают из неодима, железа и бора. Их остаточная индукция составляет до 1,3 Т, а коэрцитивная сила —  $0,95 \cdot 10^6$  А/м. Исследовалось влияние размера наномасштабных зерен на свойства  $Nd_2Fe_{14}B$ . Результаты, приведенные на рис. 7.5 и 7.6, показывают, что для этого материала коэрцитивная сила существенно уменьшается при размере зерна менее 40 нм, а остаточная намагниченность увеличивается. Другой подход к изменению параметров кривой намагничивания этого материала состоит в создании наномасштабной смеси магнитотвердых частиц  $Nd_2Fe_{14}B$  и магнитомягкой  $\alpha$ -фазы железа. Измерения влияния магнитомягких частиц железа, смешанных с магнитотвердым веществом, подтверждает, что остаточное поле таким путем можно увеличить. Полагают, что это происходит вследствие обменного взаимодействия между твердыми и мягкими наночастицами, которое ориентирует вектора намагниченности частиц мягкой фазы в направлении намагниченности частиц твердой фазы.

Показано, что размер магнитных наночастиц также влияет и на величину  $M_s$ , при которой магнетик насыщается. На рис. 7.7 показано влияние размера частиц на поле насыщения цинкового феррита, откуда видно, что намагниченность на-



**Рис. 7.6.** Зависимость коэрцитивного поля  $H_C$  от размера частиц Nd-B-Fe постоянно-го магнита.



**Рис. 7.7.** Зависимость намагниченности насыщения  $M_S$  цинкового феррита от размера частиц  $d$ , отнесенной к значению  $M_S(90)$  для зерен размером 90 нм.

сыщения существенно возрастает для зерен с размерами меньше 20 нм. Таким образом, уменьшая размер наночастиц зернистого магнитного материала, можно существенно улучшить качество производимых из них магнитов.

### 7.3. Динамика наномагнитов

Изучение магнитных материалов, преимущественно пленок из наноразмерных магнитных частиц, иногда называемое мезоскопическим магнетизмом, подогревается желанием увеличить емкость магнитных накопителей информации, таких как жесткие диски компьютеров. Основной механизм хранения информации включает в себя намагничивание в определенном направлении очень малой области магнитного носителя, называемой битом. Для достижения плотности хранения 10 Гигабит ( $10^{10}$  бит) на квадратный дюйм отдельный бит должен занимать место длиной 70 нм и шириной 1 мкм. Толщина пленки должна составлять около 30 нм. Существующие магнитные устройства хранения информации, такие как жесткие диски, основаны на крошечных кристаллах сплава хрома и кобальта. Одна из сложностей, возникающих при размерах бита менее 10 нм, состоит в том, что вектор намагниченности может поменять направление под действием тепловых флуктуаций, по сути, стирая память. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании наноразмерных зерен с большими значениями намагниченности насыщения, и, следовательно, с более сильным взаимодействием

между зернами. Группа в IBM получила магнитные нанозерна FePt с намного бо́льшим значением намагниченности. Частицы FePt получались при нагреве раствора ацетилацетоната платины и карбонила железа с добавлением восстановителя. В качестве поверхностно-активного вещества также использовалась олеиновая кислота, покрывающая частицы и препятствующая их агрегации. После распыления раствора на подложку он испарялся, оставляя на ней пассивированные частицы. Получившаяся в результате этой операции тонкая пленка затем в течение 30 минут выдерживалась при температуре 560 °С, что приводило к образованию твердого углеродного слоя, содержащего 3-х нанометровые частицы FePt. Такой размер магнитных наночастиц может привести к плотности записи в 150 Гигабайт на квадратный дюйм, то есть примерно в 10 раз плотнее, чем в ныне существующих коммерчески доступных носителях.

Когда размеры магнитных наночастиц становятся столь малыми, магнитные вектора атомов в присутствии внешнего магнитного поля ориентируются одинаково в пределах зерна, устраняя сложности, возникающие из-за наличия доменных стенок и соседствующих областей с разными направлениями намагниченности. Рассмотрим динамику поведения системы вытянутых наноразмерных магнитных частиц в рамках модели Стоуна-Вольфарта. Обычно в магнитных носителях используются именно вытянутые зерна. В этой модели предполагается, что в отсутствие магнитного поля эллипсоидальные зерна имеют только два возможных устойчивых направления магнитного момента: вверх или вниз по отношению к длинной оси магнитной частицы, как показано на рис. 7.8. Зависимость магнитной энергии от ориентации вектора магнитного момента представляет собой симметричную потенциальную яму с двумя минимумами, разделенными потенциальным барьером. Под действием тепловой флуктуации частица может поменять ориентацию магнитного вектора в соответствии с термоактивационным уравнением Аррениуса, из которого следует, что вероятность переориентации  $P$  пропорциональна

$$P \sim \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (7.5)$$

где  $E$  — высота энергетического барьера, отделяющего две ориентации. Частица также может с гораздо меньшей вероятностью поменять свою ориентацию посредством квантовомеханического туннелирования. Это может наблюдаться, когда тепловая энергия  $k_B T$  много меньше высоты барьера. Туннелирование — чисто квантовомеханический эффект, возникающий вследствие того, что решение волнового уравнения этой системы дает небольшую вероятность изменения магнитного состояния с направления «вверх» на направление «вниз». Во внешнем магнитном поле потенциал меняется, как показано на рис. 7.8 пунктирной линией, и при достижении полем значения, равного коэрцитивной силе, один из уровней становится неустойчивым.

Эта модель дает простое объяснение многим магнитным свойствам маленьких магнитных частиц, например форме петли гистерезиса. Однако у такой те-





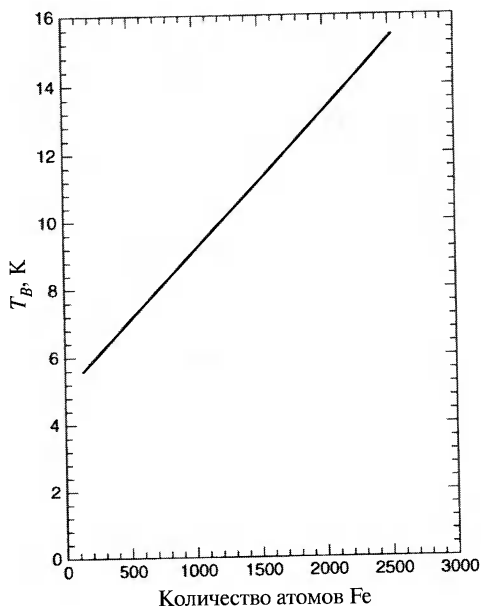
ории есть и свои ограничения. Она переоценивает величину коэрцитивного поля, так как в ней возможен только один способ переориентации. Магнитная энергия частиц в модели является функцией коллективной ориентации спинов магнитных атомов, составляющих частицу, и внешнего магнитного поля. В описанной модели принимается простейшая (линейная) зависимость магнитной энергии частиц от их объема. Однако, когда размер частиц приближается к 6 нм, большинство атомов находится на поверхности. Это означает, что они могут иметь магнитные свойства, сильно отличающиеся от параметров бóльших частиц. Показано, что обработка поверхности наночастиц  $\alpha$ -железа длиной 600 нм и шириной 100 нм различными химическими веществами приводит к изменению коэрцитивной силы до 50%, что подчеркивает важную роль поверхности наноразмерных магнитных частиц в формировании магнитных свойств зерна. Таким образом, динамическое поведение очень малых магнитных частиц несколько более сложно, чем следует из рассмотренной модели Стоуна-Вольфарта, и остается предметом исследований.



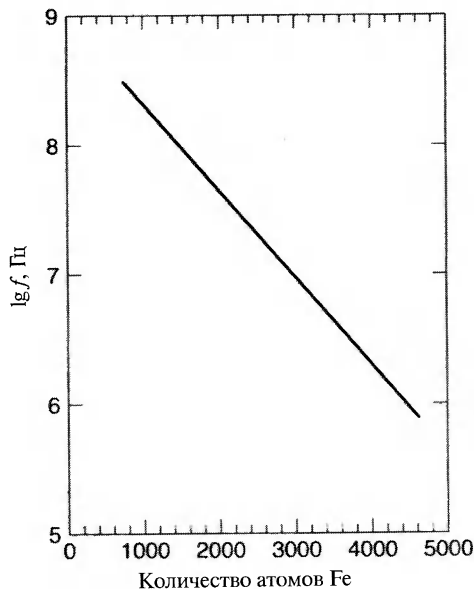
**Рис. 7.8.** Схема потенциала двойной ямы, на которой показана зависимость энергии от ориентации магнитного момента в отсутствие (сплошная линия) и при наличии (прерывистая линия) внешнего магнитного поля.

## 7.4. Магнитные частицы в нанопорах

Другой областью продолжающихся исследований в наноманетизме является создание материалов путем заполнения пористых субстанций магнитными наночастицами. В природе действительно существуют материалы с молекулярными полостями, заполненными наноразмерными магнитными частицами. Ферритин — это биологическая молекула, содержащая 25% железа по массе, состоящая из симметричной белковой оболочки в форме полый сферы с внутренним диаметром 7,5 нм и внешним диаметром 12,5 нм. Эта молекула в биологических системах играет роль хранилища  $\text{Fe}^{3+}$  в организме. Одна четверть железа, присутствующего в теле человека, находится в молекулах ферритина, а 70% — в гемоглобине. Полость ферритина в нормальных условиях заполнена кристаллическим оксидом железа  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Оксид железа из окружающего раствора может попадать в полость молекулы, в которой количество атомов железа может меняться от нескольких штук до нескольких тысяч. Магнитные свойства молекулы зависят от количества и типа частиц в полости. Она может быть как ферромагнитной, так и антиферромагнитной. Температура блокирования  $T_B$  — это темпе-



**Рис. 7.9.** Зависимость температуры вымораживания  $T_B$  от количества атомов железа в полости ферритина.



**Рис. 7.10.** Резонансная частота ферритина  $f$  как функция количества атомов в полости молекулы.

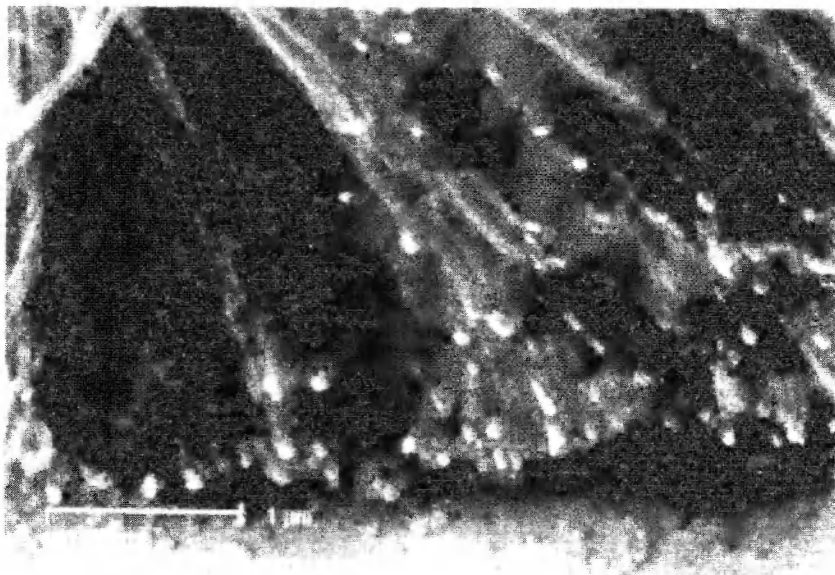
ратура, ниже которой термоактивированные переходы между различными магнитными ориентациями заморожены. Из рис. 7.9 видно, что температура блокирования понижается при уменьшении количества атомов в полости. При очень низких температурах в ферритине наблюдалось и квантовое туннелирование. В нулевом магнитном поле при температуре 0.2 К намагниченность когерентно туннелирует между двумя минимумами. Этот эффект проявляется резонансной линией в частотной зависимости магнитной восприимчивости. На рис. 7.10 показаны результаты измерения резонансной частоты магнитной восприимчивости в зависимости от количества атомов железа в каждой молекуле. Видно, что частота уменьшается с  $3 \cdot 10^8$  Гц для 800 атомов до  $10^6$  Гц для 4600 атомов. При включении внешнего магнитного поля резонанс исчезает, так как симметрия двойной потенциальной ямы нарушается.

Цеолиты — это кристаллические силикаты с внутренними порами хорошо определенных размеров и формы. Рис. 6.24 Главы 6 дает схематическое представление о структуре цеолита. Эти материалы можно использовать как матрицу для помещения в нее магнитных наночастиц. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости частиц железа, введенных в поры цеолита, демонстрируют их парамагнитное поведение с зависимостью восприимчивости  $\chi$  от температуры, подчиняющейся закону Кюри:  $\chi = C/T$ , где  $C$  — константа. Признаков ферромагнетизма в таком материале не наблюдается.

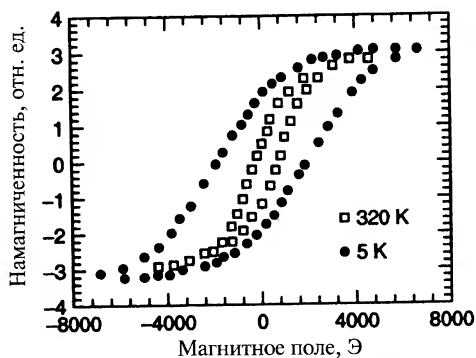
## 7.5. Наночуглеродные ферромагнетики

Как уже обсуждалось в Главе 5, для формирования и роста углеродных нанотрубок в процессе пиролиза необходимо присутствие частиц железа или кобальта. Показано, что в образовании сонаправленных углеродных нанотрубок при пиролизе фталоцианида железа (II) (FePc) принимают участие две частицы железа. Маленькая частица железа служит зародышем, на котором образуется трубка, а с другого конца трубки бо́льшая частица железа ускоряет ее рост. Сонаправленные нанотрубки получают на кварцевом стекле пиролизом FePc в аргон-водородной атмосфере.

На рис. 7.11 показано изображение частиц железа на концах сонаправленных нанотрубок, полученное в сканирующем электронном микроскопе. На рис. 7.12 приведены кривые намагничивания при 5 и 300 К в направлении вдоль трубок, из которого видно, что при 5 К гистерезис больше. На рис. 7.13 и 7.14 представлены графики температурной зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  и отношения остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_s$ . Видно, что при уменьшении температуры от комнатной (300 К) до жидкого гелия (4 К) коэрцитивная сила увеличивается более чем в три раза. Эти частицы железа на концах сонаправленных нанотрубок могут стать основой для устройств магнитной записи высокой плотности. Стенки нанотрубок могут обеспечить немагнитные разделительные элементы между наночастицами железа, функция которых состоит в уменьшении магнитного взаимодействия между соседними наночастицами до приемлемых значений. При слишком сильном взаимодействии между

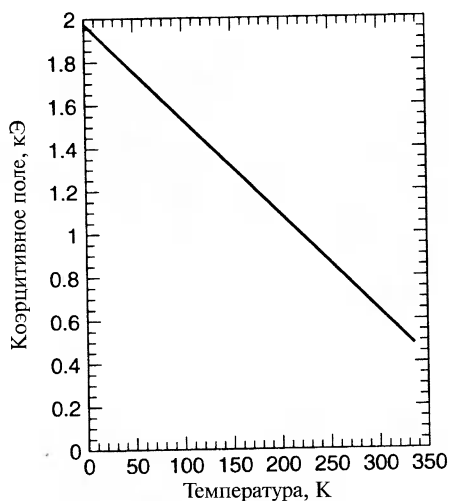


**Рис. 7.11.** Изображение частиц железа (светлые точки) на концах ориентированных углеродных нанотрубок в сканирующем электронном микроскопе.



**Рис. 7.12.** Петля гистерезиса кривой намагничивания наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок в параллельном нанотрубкам магнитном поле  $H$  при температурах 4 и 320 К.

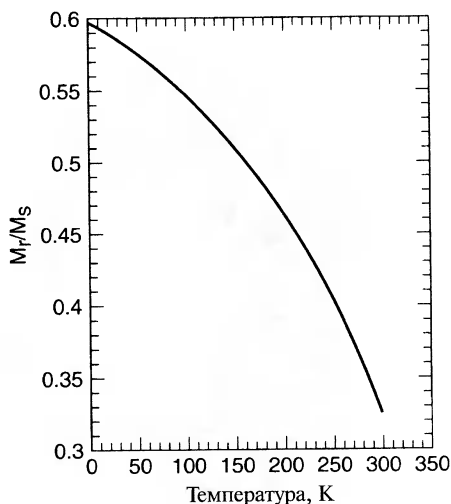
электронным донором, то есть легко отдает электрон другой молекуле. При растворении  $C_{60}$  и диметиламиноэтилена в смеси бензола и толуола комплексное соединение  $C_{60}$  и  $C_2N_2(CH_3)_8$  выпадает в осадок. Этот комплекс имеет соотношение компонентов 1:1 и кристаллизуется в моноклинную решетку. Для этого вещества обнаружено большое увеличение магнитной восприимчивости при температуре



**Рис. 7.13.** Зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок от температуры  $T$ .

ферромагнитными частицами для переориентации их магнитного момента будет требоваться слишком большое поле.

Повышенный интерес к синтезированию неполимерных органических ферромагнетиков обусловлен перспективой получения таких веществ, которые в результате химической модификации молекул системы могут оказаться диэлектриками и иметь меньшую плотность. Электронное сродство молекулы  $C_{60}$ , описанной в Главе 5, очень велико, то есть она активно стремится связывать электроны. С другой стороны, молекула  $C_2N_2(CH_3)_8$ , или диметиламиноэтилен, является активным



**Рис. 7.14.** Зависимость отношения остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_S$  наночастиц железа на концах ориентированных нанотрубок от температуры  $T$ .

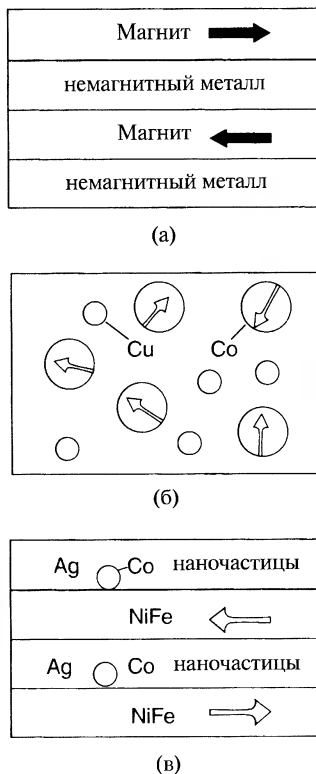
16 К, что является признаком возникновения ферромагнитного состояния. До последнего времени это была самая высокая температура Кюри для органических ферромагнетиков.

Под давлением 6 ГПа при температуре 1000 К формируется новая кристаллическая структура  $C_{60}$ . В этой структуре молекулы фуллерена лежат в параллельных плоскостях и связаны в этих плоскостях друг с другом так, что образуют гексагональную решетку. Структура очень похожа на структуру графита, в которой роль атомов углерода играют молекулы  $C_{60}$ . Хотя эта структура и формируется при высоком давлении, она оказывается стабильной и при нормальных условиях. Изучение магнитных свойств этого материала показало, что переход в ферромагнитное состояние у него происходит при поразительно высокой температуре, а именно около 500 К. Однако, этот результат вызывает в научном сообществе некоторый скептицизм, так как в гексагональной структуре  $C_{60}$  нет неспаренных электронов, необходимых для возникновения ферромагнетизма. Исследователи, получившие этот результат, предполагают, что в материале присутствуют дефекты, такие как разорванные химические связи между соседними молекулами  $C_{60}$ . Такие оборванные связи могут быть источником электронов проводимости, которые могли бы вызвать зонный ферромагнетизм. Таковым называется ферромагнетизм спинов, носители которых могут передвигаться по кристаллу. Независимых подтверждений этого результата пока нет.

## 7.6. Гигантское и колоссальное магнитосопротивление

Магнитосопротивлением называется эффект, сводящийся к изменению электрической проводимости материала при помещении его в магнитное поле. Это явление в обычных металлах известно уже многие годы и объясняется тем, что электроны проводимости в магнитном поле должны двигаться по спиральным траекториям. Эффект становится заметным только в достаточно сильных полях, при которых траектория электрона существенно искривляется на длине свободного пробега. Длина свободного пробега — это среднее расстояние, на которое смещается электрон в металле под действием электрического поля между двумя соударениями с атомами решетки, дефектами или атомами примеси. Сопротивление материала вызывается рассеянием электронов в таких соударениях, так как их направление движения после соударения изменяется. Магнитосопротивление в металлах наблюдается только в очень сильных полях при низких температурах. Например, в чистой меди при 4 К и индукции поля 10 Т проводимость меняется в 10 раз.

Из-за необходимости высоких полей и низкой температуры магнитосопротивление в металлах первоначально имело мало возможностей использования на практике. Однако, ситуация изменилась в 1988 году с открытием того, что теперь называют гигантским магнитосопротивлением в материалах, искусственно созданных путем осаждения на подложку чередующихся слоев ферромагнитного



**Рис. 7.15.** Три структуры, в которых наблюдается гигантское магнитосопротивление: (а) — чередующиеся слои немагнитного материала с ферромагнитными слоями, намагниченными в противоположных направлениях (направление намагниченности указано стрелками); (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, указанными стрелками.

как оба канала работают параллельно, канал с меньшим сопротивлением определяет полное сопротивление материала.

Эффект магнитосопротивления в этих слоистых материалах служит чувствительным детектором постоянного магнитного поля и является основой для создания новых высокочувствительных считывающих головок магнитных дисков. До открытия этого эффекта устройства магнитного хранения информации ис-

и неферромагнитного металлов нанометровой толщины. Схема этой слоистой структуры и чередующиеся направления вектора намагниченности ферромагнитных слоев показаны на рис. 7.15а. Эффект впервые наблюдался на пленках, в которых чередовались слои железа и хрома, но затем были обнаружены и другие возможные комбинации слоев, составляющих пленку. Так, в материале из чередующихся слоев кобальта и меди магнитосопротивление намного больше. На рис. 7.16 показано влияние постоянного магнитного поля на сопротивление многослойной системы железо-медь. Величина изменения сопротивления зависит от толщины слоев железа и достигает максимума при толщине 7 нм, как показано на рис. 7.17.

Эффект возникает из-за зависимости рассеяния электронов от направления их спина по отношению к вектору намагниченности. Электроны, спин которых направлен противоположно направлению намагниченности  $M$ , рассеиваются сильнее, чем те, спин которых сонаправлен с  $M$ . Приложение постоянного магнитного поля вдоль слоев ориентирует векторы намагниченности во всех слоях в одном направлении. Электроны проводимости, спин которых направлен в сторону, противоположную намагниченности, рассеиваются на границах металл-ферромагнетик сильнее, чем со спином в направлении намагниченности. Так

пользовали индукционные обмотки, и для намагничивания малой области носителя в определенном направлении (режим записи), и для последующего определения направления намагниченности (режим считывания). Магниторезистивные считывающие головки существенно чувствительнее, чем индукционные.

Материалы, состоящие из однодоменных ферромагнитных наночастиц со случайно ориентированным вектором намагниченности, находящихся в немагнитной матрице, также обладают гигантским магнитосопротивлением. На рис. 7.15б показана схема такой системы. В отличие от слоистых структур магнитосопротивление в этой системе изотропно. При помещении ее в магнитное поле вектора намагниченности ферромагнитных наночастиц ориентируются по полю, что уменьшает электрическое сопротивление. Влияние магнитного поля на сопротивление увеличивается при увеличении напряженности поля и уменьшении размеров магнитных частиц. На рис. 7.18 показаны типичные результаты измерений на пленке, состоящей из наночастиц кобальта в медной матрице, при 100 К. Гибридные системы, состоящие из наночастиц в металлической матрице, расположенной между двумя ферромагнитными слоями, демонстрируют аналогичные магниторезистивные свойства.

Обнаружены материалы, имеющие большее значение магнитосопротивления, чем слоистые системы, и такое явление в них названо колоссальным магнитосопротивлением. Эти материалы также имеют множество возможностей для применения, например в записывающих магнитных головках или в чувствительных элементах магнитометров. В материалах типа перовскита  $\text{LaMnO}_3$  марганец имеет валентность три. Если  $\text{La}^{3+}$  частично заменить двухвалентными

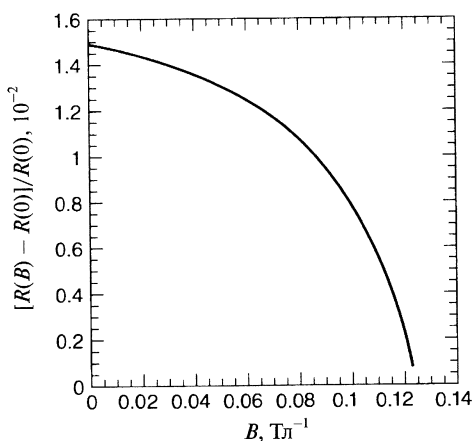


Рис. 7.16. Зависимость электрического сопротивления  $R(B)$ , нормированного на значение при нулевом поле  $R(0)$ , многослойной Fe-Cr системы от магнитного поля, приложенного параллельно поверхности слоев.

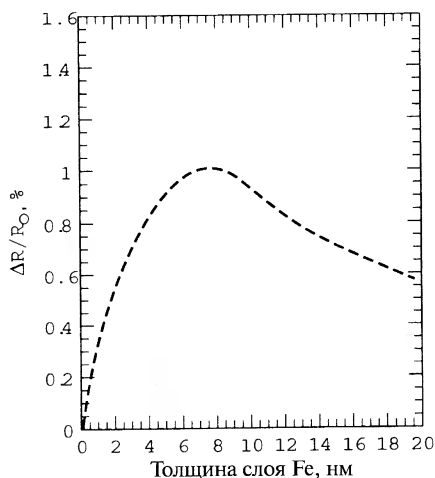
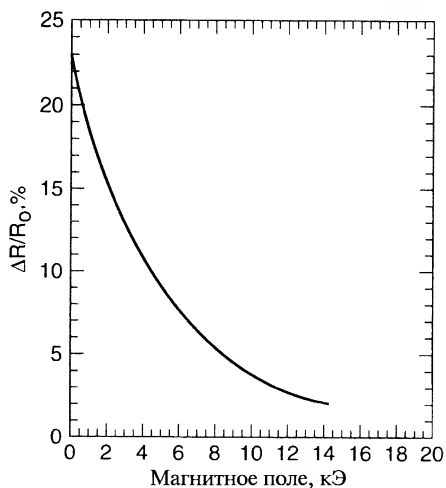
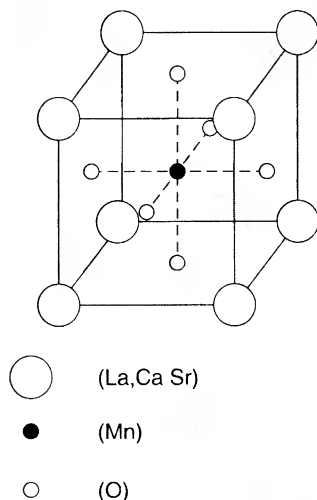


Рис. 7.17. Зависимость изменения магнитосопротивления  $\Delta R$  от толщины магнитного слоя железа в многослойной структуре Fe-Cr в постоянном магнитном поле.



**Рис. 7.18.** Зависимость изменения магнитосопротивления  $\Delta R$  от приложенного магнитного поля для тонкой пленки наночастиц кобальта в медной матрице.



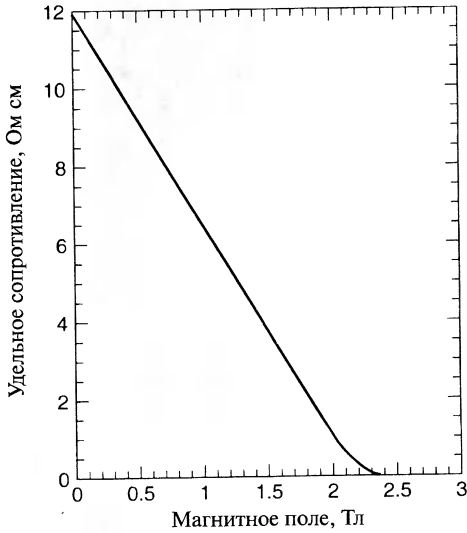
**Рис. 7.19.** Кристаллическая структура  $\text{LaMnO}_3$ , в которой при легировании Ca или Sr, замещающих La, наблюдается колоссальное магнитосопротивление.

ионами, например Ca, Ba, Sr, Pb или Cd, для сохранения электронейтральности некоторые ионы марганца изменяют состояние с  $\text{Mn}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{4+}$ . В результате образуется система со смешанной валентностью  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , в которой присутствует значительное количество подвижных носителей заряда. Обнаружено, что такая система демонстрирует очень большое магнитосопротивление. Элементарная ячейка этого кристалла показана на рис. 7.19. Например, сопротивление системы  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  в постоянном поле 6 Т изменяется более, чем в тысячу раз. На рис. 7.20 показана зависимость удельного сопротивления тонкой пленки этого материала от приложенного постоянного магнитного поля. Температурная зависимость удельного сопротивления при температурах ниже точки Кюри также демонстрирует необычное поведение, показанное на рис. 7.21. Хотя влияние наноструктурирования на такие материалы еще не изучено подробно, ожидается его ярко выраженное действие на величину эффекта магнитосопротивления.

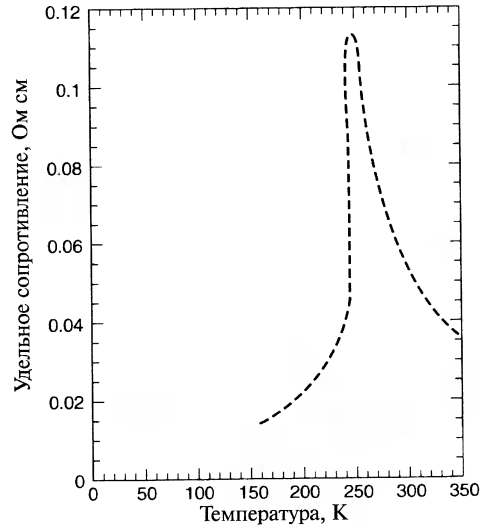
## 7.7. Ферромагнитные жидкости

Ферромагнитные жидкости — это коллоиды, обычно состоящие из 10-нанометровых магнитных частиц, покрытых поверхностно-активным веществом для предотвращения их агрегации и взвешенных в керосине или трансформаторном масле. Наночастицы представляют собой однодоменные магниты, ориентация магнитных моментов которых в отсутствие магнитного поля случайна в каждый момент времени, так что полная намагниченность жидкости равна нулю. При на-





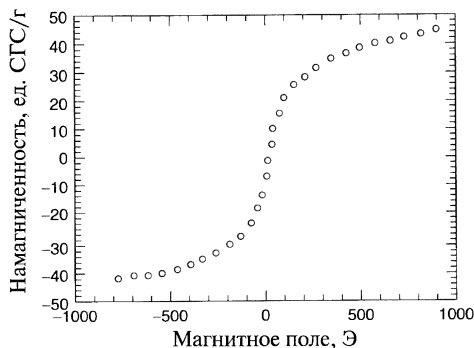
**Рис. 7.20.** Зависимость удельного сопротивления образцов La-Ca-Mn-O от приложенного магнитного поля в районе точки Кюри (250 К).



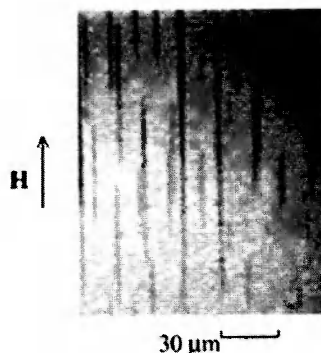
**Рис. 7.21.** Температурная зависимость удельного сопротивления отожженных образцов La-Ca-Mn-O в нулевом магнитном поле.

ложении магнитного поля моменты отдельных частиц выстраиваются по направлению поля, и жидкость намагничивается. Обычно в таких жидкостях используются частицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На рис. 7.22 показана кривая намагничивания феррожидкости с 6-нанометровыми частицами магнетита, гистерезис которой практически отсутствует. Таким образом, ферромагнитные жидкости – суперпарамагнитные магнитомягкие материалы. Интересно, что суспензии магнитных частиц в жидкостях использовались в магнитных вакуумных затворах начиная с 1940-х годов, но брались частицы бо́льших, микронных, размеров. Помещение такой суспензии в постоянное магнитное поле приводит к ее загущению до твердого состояния, так что в намагниченном состоянии этот материал жидкостью не является. Нанометровый масштаб размеров частиц является необходимым условием для существования ферромагнитной жидкости. Эти жидкости обладают массой интересных свойств, таких как зависимость от магнитного поля анизотропии оптических свойств.

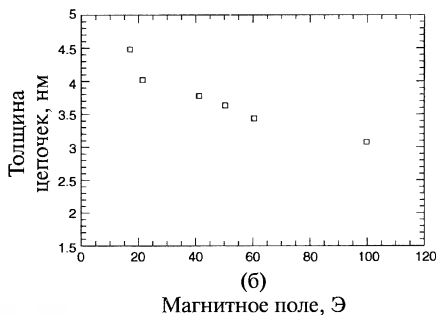
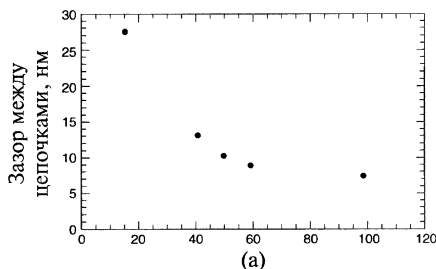
Аналогичные свойства наблюдаются у жидких кристаллов, состоящих из длинных молекул, обладающих электрическим дипольным моментом, на ориентацию которых в жидкой фазе можно влиять с помощью электрического поля. Управляемое электрическим полем двулучепреломление жидких кристаллов широко используется в оптических устройствах, например жидкокристаллических дисплеях наручных часов или переносных компьютеров. Это подсказывает потенциальные применения ферромагнитных жидкостей на основе их двулучепреломления, зависящего от магнитного поля. Для наблюдения



**Рис. 7.22.** Кривая намагничивания ферромагнитной жидкости на основе наночастиц магнетита,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , демонстрирует магнитомягкое поведение (отсутствие гистерезиса). 1 Эрстед =  $10^{-4}$  Тесла.



**Рис. 7.23.** Фотография цепочек магнитных наночастиц в пленке ферромагнитной жидкости при наложении параллельного пленке магнитного поля, полученная через оптический микроскоп.



**Рис. 7.24.** (а) — Зависимость расстояния между цепочками магнитных наночастиц от индукции магнитного поля, параллельного поверхности пленки; (б) — зависимость толщины цепочек от магнитного поля.

этого явления жидкость помещают в закрытую стеклянную ячейку слоем толщиной несколько микрон. При наложении магнитного поля параллельно поверхности с помощью оптического микроскопа можно наблюдать, как некоторые магнитные частицы в жидкости собираются в иглообразные цепочки, ориентированные вдоль поля. На рис. 7.23 изображены такие цепочки при наблюдении в микроскоп. С ростом магнитного поля все большее количество частиц присоединяется к этим цепочкам, которые становятся и толще, и длиннее. Расстояние между цепочками также уменьшается. На рис. 7.24а и 7.24б приведены данные о расстоянии между цепочками и их толщине в зависимости от напряженности магнитного поля. При наложении поля перпендикулярно поверхности пленки цепочки упорядочиваются в структуру, снимок

которой через оптический микроскоп показан на рис. 7.25. Первоначально, при низких полях, концы цепочек располагаются на плоскости случайно. Когда при увеличении напряженности поля достигается критическое значение, цепочки упорядочиваются в показанную на рисунке гексагональную структуру.

Такое поведение аналогично образованию решетки вихрей в сверхпроводнике второго рода.

Образование цепочек в феррожидкости в магнитном поле делает ее оптически анизотропной. При распространении света или, в общем случае, электромагнитной волны, вектора напряженностей электрического и магнитного поля колеблются в плоскостях, перпендикулярных направлению распространения волны. Свет называется линейно поляризованным в том случае, если колебания вектора одного типа происходят в одной перпендикулярной лучу плоскости, а не в случайном поперечном направлении. Когда линейно поляризованный свет падает на пленку ферромагнитной жидкости, находящуюся в магнитном поле, он выходит с другой стороны пленки эллиптически поляризованным. Это называют эффектом Коттона-Мутона. Экспериментальная установка для наблюдения этого эффекта показана на рис. 7.26. Линейно поляризованный дополнительный поляроид луч гелий-неонового лазера падает на пленку ферромагнитной жидкости. Для исследования поляризации выходящего из пленки света используется другой поляроид, называемый анализатором. Он размещается между пленкой и детектором света, в качестве которого выступает фотоумножитель. Интенсивность прошедшего пучка света измеряется как функция угла ориентации направления поляризации анализатора, обозначенного на рисунке буквой  $\eta$ . Из рис. 7.27 видно, что интенсивность проходящего света сильно зависит от угла  $\eta$ . Этот эффект может быть положен в основу оптических переключателей, в которых интенсивность пропускаемого света меняется посредством изменения магнитного поля или направления поляроида.

С помощью ферромагнитной жидкости можно также создать настраиваемые магнитным полем дифракционные решетки. Дифракция возникает в результате наложения двух или большего количества световых волн с одинаковой длиной волны, проходящих на детектор, например, фотопленку, по путям слегка разной длины. Если длина путей отличается на половину длины волны, такие волны гасят друг друга, а на пленке образуется темная область. Если длина путей отличается на длину волны, интенсивности волн складываются, образуя яркую область на детекторе. Дифракционная решетка состоит из тонких щелей, разнесенных друг от друга на расстояния порядка длины волны

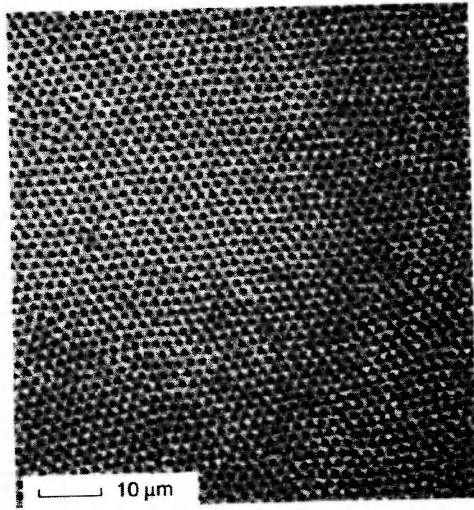
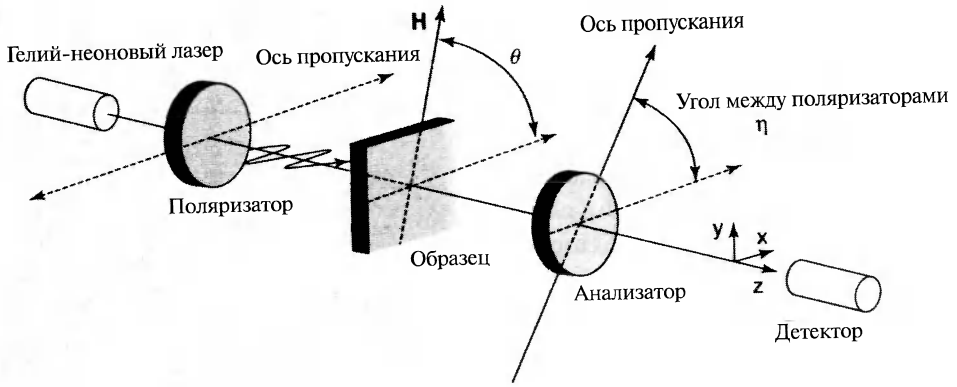


Рис. 7.25. Изображение концов цепочек магнитных наночастиц в ферромагнитной жидкости в перпендикулярном пленке магнитном поле, полученное в оптическом микроскопе. Напряженность поля достаточна для формирования гексагональной решетки из цепочек.



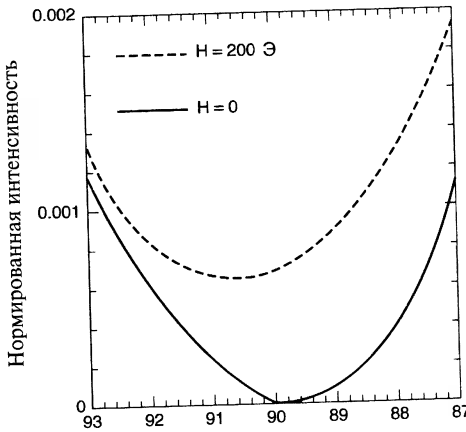
**Рис. 7.26.** Экспериментальная установка для измерения эффекта оптической поляризации на пленке ферромагнитной жидкости в магнитном поле, параллельном поверхности.

падающего света. Выше было показано, что при помещении пленки ферромагнитной жидкости в достаточно сильное постоянное магнитное поле, направленное перпендикулярно пленке, агрегированные в цепочки ферромагнитные наночастицы образуют равновесную двумерную гексагональную решетку. Такая структура может выступать в качестве двумерной оптической дифракционной решетки, на которой падающий на нее свет будет дифрагировать. На рис. 7.28 показано черно-белое изображение цветных дифракционных колец, выглядящих как чередование светлых и темных участков. Эта структура

образуется в результате дифракции параллельного пучка белого света на пленке ферромагнитной жидкости, помещенной в магнитное поле. Дифракционная картина определяется уравнением

$$d \sin \Theta = n \lambda \quad (7.6)$$

где  $d$  – расстояние между цепочками наночастиц,  $\Theta$  – угол между нормалью к поверхности пленки и выходящим из нее пучком света,  $n$  – целое число, а  $\lambda$  – длина световой волны. Ранее было показано, что расстояние  $d$  между цепочками зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Таким образом можно получить перестраиваемую дифракционную решетку, которую можно подстраивать



**Рис. 7.27.** Интенсивность пучка света, проходящего через анализатор, показанный на рис. 7.26, в зависимости от угла  $\eta$  в нулевом магнитном поле и в поле 200 Э (0.02 Тл).

на требуемую длину волны, изменяя напряженность магнитного поля.

Ферромагнитные жидкости уже коммерчески используются в нескольких приложениях. Они выступают в качестве герметика, препятствующего проникновению пыли внутрь корпуса жестких дисков персональных компьютеров, и вакуумных уплотнителей, необходимых для введения быстро вращающихся осей в высоковакуумированную зону. В последнем случае жидкость используется для герметизации щели между вращающимся валом и поддерживающей его опорой, как показано на рис. 7.29. Уплотнение состоит из нескольких капель ферромагнитной жидкости в промежутке между осью и втулкой, в качестве которой используется цилиндрический постоянный магнит. Жидкость образует вокруг оси непроницаемое кольцо, не вызывающее, однако, заметного трения. Уплотнения такого типа используются во многих применениях. Ферромагнитные жидкости используются в акустических динамиках для демпфирования мембраны. Даже природа использует ферромагнитные жидкости. Например, считается, что ферромагнитная жидкость играет определенную роль в системе ориентации форели. Полагают, что в носу форели существуют клетки, содержащие суспензии наночастиц магнетита. Когда рыба меняет свою ориентацию по отношению к магнитному полю Земли, направление намагниченности ферромагнитной жидкости в клетках меняется. Это изменение обрабатывается мозгом форели для получения информации о ее ориентации.

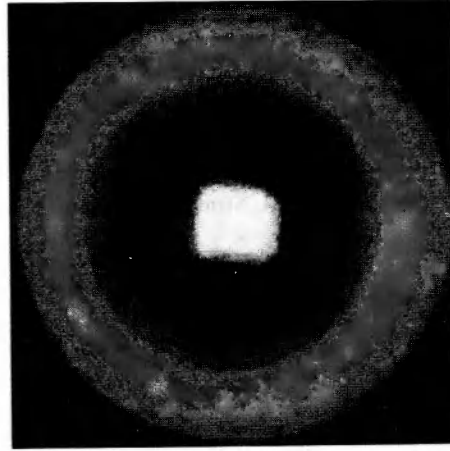


Рис. 7.28. Черно-белое изображение цветных дифракционных колец, образующихся при прохождении света через пленку ферромагнитной жидкости в перпендикулярном к ее поверхности магнитном поле.

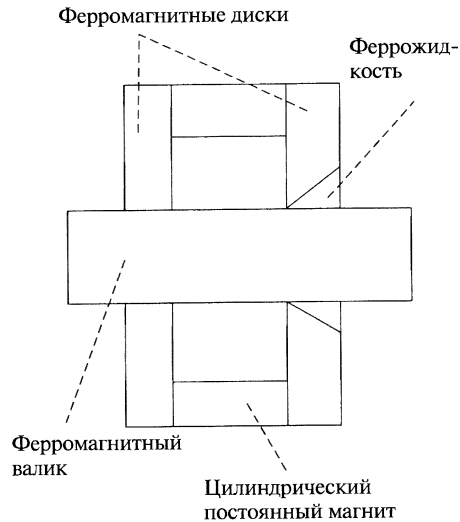


Рис. 7.29. Иллюстрация использования ферромагнитной жидкости в качестве вакуумного затвора между вращающимся валом из материала с высокой магнитной проницаемостью и неподвижными полюсами постоянного магнита.

## Литература

- D. D. Awschalom and D. P. DiVincenzo, «Complex Dynamics of Mesoscopic Magnets», *Phys. Today*, 43 (April 1995)
- D. D. Awschalom and S. von Molnar, «Physical Properties of Nanometer-scale Magnets», in *Nanotechnology*, G. Timp, ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1999, Chapter 12
- R. E. Camley and R. L. Stamps, «Magnetic Multilayers», *J. Phys. Condens. Matter* 15, 3727 (1993)
- H. E. Hornig, C. Hong, S. Y. Yang and H. C. Yand, «Novel Properties and Applications in Magnetic Fluids», *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1749 (2001)
- H. Kronmuller, «Recent Developments in High Tech Magnetic Materials», *J. Magn. Magn. Matter*, 140, 25 (1995)
- K. Ounadjela and R. L. Stamps, «Mesoscopic Magnetism in Metals», in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, ed., Academic Press, San Diego, 2000, Vol. 2, Chapter 9, p. 429
- R. E. Rosenweig, «Magnetic Fluids», *Sci. Am.* 136 (Oct 1982)
- J. L. Simonds, «Magnetoelectronics», *Phys. Today* 26 (April 1996)

## ГЛАВА 8.

# ОПТИЧЕСКАЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

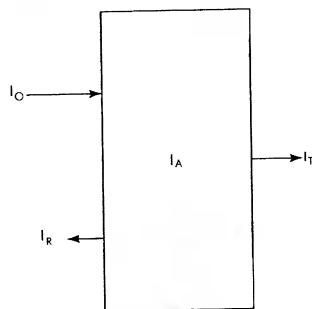
### 8.1. Введение

Спектроскопия является одним из основных способов исследования наночастиц. В начале этой главы представлены некоторые вводные комментарии о сути спектроскопии, а затем обсуждаются разные методы, с помощью которых можно улучшить наше понимание природы наночастиц.

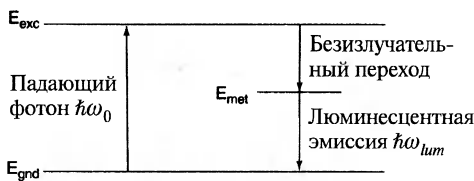
Существует несколько типов спектроскопии. Свет или излучение с интенсивностью  $I_0$  при падении на материал может проходить ( $I_T$ ), поглощаться ( $I_A$ ) или отражаться от него ( $I_R$ ), как показано на рис. 8.1, причем эти интенсивности связаны выражением, описывающим их баланс

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (8.1)$$

В экспериментах обычно медленно меняют частоту  $\nu = \omega/2\pi$  или длину волны  $\lambda\nu = c$ , где  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \approx 3 \cdot 10^8$  м/с — скорость света в вакууме. В типичных случаях падающий фотон с энергией  $E = \hbar\omega$  ( $\hbar$  — постоянная Планка) вызывает возбуждение какого-либо электронного уровня, что и приводит к поглощению света. В просвечивающей спектроскопии интенсивностью отраженного пучка обычно пренебрегают и определяют зависимость поглощения от частоты  $\omega$  (или  $\lambda$ ) по уменьшению интенсивности прошедшего света  $I_T$ . В спектроскопии отражения пренебрегают интенсивностью проходящего пучка и определяют поглощение по отраженному свету ( $I_R$ ). Прозрачные образцы обычно изучают на просвет, а непрозрачные — в отраженных лучах. Таким образом, спектроскопические измерения производятся путем медленного изменения (сканирования)  $E$ ,  $\omega$  или  $\lambda$  падающего света и измерения влияния этого изменения на  $I_T$  (или  $I_R$ ), интенсивность которого непрерывно записывается при таком сканировании. Более современные установки в качестве детекторов света используют приборы с зарядовой связью (ПЗС), представляющие собой



**Рис. 8.1.** Схема распределения интенсивности падающей электромагнитной волны  $I_0$  между частичным поглощением  $I_A$ , частичным отражением  $I_R$  и частичным прохождением  $I_T$  через образец.



**Рис. 8.2.** Диаграмма энергетических уровней, на которой показано, как падающий фотон  $\hbar\omega_0$  перебрасывает электрон из основного состояния  $E_{gnd}$  в возбужденное состояние  $E_{exc}$ , безизлучательный переход этого электрона в долгоживущее метастабильное состояние  $E_{met}$  и его релаксацию путем люминесцентной эмиссии фотона  $\hbar\omega_{lum}$ .

набор металл-оксид-полупроводниковых (МОП) структур, состоящих из слоя легированного кремния р-типа и слоя оксида кремния на металлической подложке. Падающие фотоны порождают неосновные носители, так что ток пропорционален интенсивности. Такие установки производят несколько быстрых проходов по частотному диапазону, данные о которых обрабатываются на компьютере, что позволяет получить полный спектр за сравнительно короткое время.

В этой главе наряду с оптической спектроскопией в видимом и ультра-

фиолетовом диапазонах (частоты от  $4 \cdot 10^{14}$  до  $1,5 \cdot 10^{15}$  Гц,  $\lambda$  от 0,8 до 0,2 мкм) обсуждаются исследования наноматериалов методами инфракрасной и рамановской спектроскопии (частоты от  $10^{12}$  до  $4 \cdot 10^{14}$  Гц, длина волны от 300 до 1 мкм).

В эмиссионных видах спектроскопии падающий фотон возбуждает электрон из основного состояния  $E_{gnd}$  в некоторое возбужденное с  $E_{exc}$ , из которого он совершает безизлучательный переход в промежуточное возбужденное состояние и затем возвращается в основное испуская фотон с энергией  $\hbar\omega_{lum}$ . Эти испущенные фотоны регистрируются и анализируются, как показано на рис. 8.2. Если эмиссия происходит сразу же, она называется флюоресценцией. Если она происходит с задержкой, вызванной большим временем жизни промежуточного метастабильного состояния  $E_{met}$ , то — фосфоресценцией. Оба вида эмиссии называют люминесценцией, а весь процесс поглощения света с последующим излучением — фотоэмиссией. Эмиссионная спектроскопия может проводиться путем изменения частоты падающего света, или — изучения частотного распределения излученного света, а также комбинацией обоих этих способов. В ряде случаев эмиссию света вызывают постепенным нагревом образца, в процессе которого в некотором диапазоне температур наблюдается термолюминесценция. Далее будут рассмотрены спектры люминесценции во всех этих вариантах.

## 8.2. Инфракрасный диапазон

### 8.2.1. Спектроскопия полупроводников, экситоны

Вышеприведенные замечания о спектроскопии носят общий характер и касаются всех ее разновидностей — ультрафиолетовой, в видимом свете, инфракрасной, рамановской, люминесцентной. Полупроводниковые материалы имеют определенную специфику процессов, происходящих при поглощении или эмиссии све-



та. Падающий свет с энергией фотона менее ширины запрещенной зоны  $E_g$  проходит через образец без поглощения, а фотоны большей энергии могут возбуждать электроны валентной зоны, перебрасывая их в зону проводимости и оставляя в валентной зоне дырки. На рис. 8.3 показан график спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения объемного GaAs, из которого видно, что поглощение начинается при энергии фотона  $\hbar\omega$ , близкой к ширине щели  $E_g$ .

Из данных, приведенных в Таблице В.7, следует, что температурный коэффициент ширины щели  $dE_g/dT$  для всех полупроводников  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^VI$  отрицателен, то есть при понижении температуры поглощение начинается при больших энергиях, как и показано на рисунке. Это называют голубым смещением. Понижение температуры вызывает также и увеличение коэффициента поглощения.

Другой важный вклад в спектроскопию полупроводников вносит присутствие в материале слабосвязанных состояний, называемых экситонами Ванье-Мотта. Они представляют собой пары, образуемые электроном проводимости и дыркой из валентной зоны, которые притягиваются друг к другу кулоновскими силами  $e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2$ . Экситоны Ванье-Мотта можно уподобить водородоподобному атому с системой уровней энергии, называемой сериями Ридберга, как описано в параграфе 2.3.3. Эффективные массы электрона  $m_e$  и дырки  $m_h$  в полупроводящей цинковой обманке много меньше массы свободного электрона  $m_0$ , как можно увидеть из Таблицы В.8. В результате эффективная масса экситона  $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$  тоже существенно меньше  $m_0$ . Диэлектрическая проницаемость материала  $\epsilon$ , которую можно взять из Таблицы В.11, заметно больше единицы, так что в результате уровни энергии системы соотносятся с основным уровнем атома водорода с энергией 13.6 эВ посредством уравнения

$$E = \frac{13.6 m^* / m_0}{\epsilon^2 n^2} \quad (8.2)$$

где квантовое число  $n$  принимает значения  $n = 1, 2, 3, \dots$ , а  $n = 1$  соответствует основному состоянию. Из уравнения 8.2 видно, что и отношение масс  $m^*/m_0$ , и относительная диэлектрическая проницаемость вещества  $\epsilon$  вносят существенный вклад в уменьшение энергии связи экситона по сравнению с электроном в атоме водорода, сопоставление энергетических структур которых приведено на рис. 2.20. В объемных полупроводниках экситонные спектры поглощения слишком слабы для наблюдения при комнатной температуре, но они обнаруживаются при низких температурах. Существенная ионизация экситонов при комнатной температуре ослабляет поглощение ими света. Получающаяся в результате этого

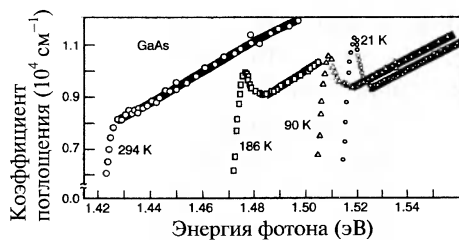


Рис. 8.3. Спектры поглощения в GaAs вблизи энергии, равной ширине щели, при различных температурах. Приведены экспериментальные точки и темные линии аппроксимирующих кривых.

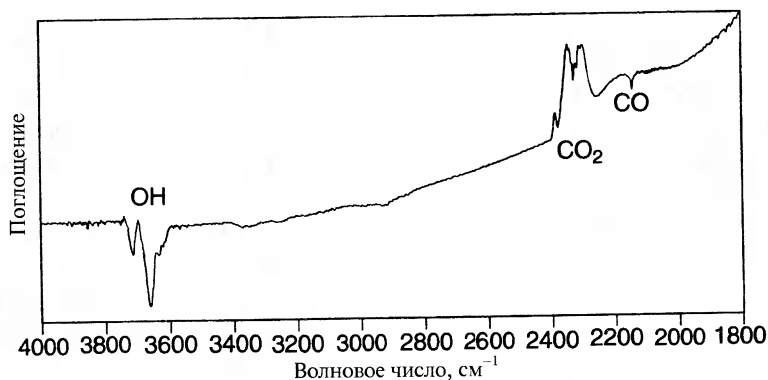
температурная зависимость проиллюстрирована на рис. 8.3 набором спектров, на которых экситонное поглощение наблюдается около границы щели и становится более заметным при понижении температуры.

До сих пор обсуждалось оптическое поглощение в объемном арсениде галлия. Спектроскопические исследования других полупроводников типа  $A^{III}B^V$  показывают, что их оптические спектры поглощения в целом имеют тот же вид. Оптическая спектроскопия наночастиц обнаруживает, что уменьшение их размеров приводит к смещению спектров в сторону больших энергий. Такое голубое смещение сопровождается увеличением интенсивности поглощения, а экситонное поглощение становится более заметным. Оптические спектры CdSe, показанные на рис. 4.20, иллюстрируют эту тенденцию для частиц с размерами 4 и 2 нм. Таким образом, понижение температуры и уменьшение размеров частиц влияют на спектры поглощения очень похожим образом.

### 8.2.2. Инфракрасная спектроскопия поверхности

Общие принципы инфракрасной (ИК) спектроскопии, включая ИК-спектроскопию с преобразованиями Фурье (FTIR), были изложены в параграфе 3.4.1. Эти спектроскопические методы измеряют поглощение излучения высокочастотными фононами (т.е. фононами оптической ветви) и являются чувствительными к наличию отдельных химических групп, таких как гидроксил- ( $-OH$ ), метил- ( $-CH_3$ ), имидо- ( $-NH$ ) и amino- ( $-NH_2$ ). Каждая из этих групп поглощает инфракрасное излучение на характерных частотах, а реальная частота поглощения несколько меняется под действием окружения. Далее будут обсуждаться некоторые результаты из работы Баратона (2000).

В качестве примера на рис. 8.4 показан FTIR спектр оксида титана ( $TiO_2$ ), на котором видны ИК линии поглощения групп  $-OH$ ,  $CO$  и  $CO_2$ . Оксид титана является практически важным катализатором, и спектроскопические исследования позволяют прояснить каталитические механизмы процессов, происходящих на его поверхности. Этот материал при комнатной температуре имеет кристаллическую структуру анатаза, его поверхность для использования в качестве катализатора может быть сильно развита. Активировать поверхность катализаторов с помощью ее очистки и подвергать воздействию окислительной или восстановительной атмосферы при высоких температурах для создания центров, на которых будет идти каталитическая реакция, является общепринятой практикой. Спектр на рис. 8.4 был получен вычитанием спектра активированного нанопорошка оксида титана из спектра этого материала после адсорбирования им монооксида углерода ( $CO$ ) при температуре  $500^\circ C$ . Сильные ИК-линии поглощения углекислого газа в спектре свидетельствуют об окислении адсорбированного на поверхности угарного газа ( $CO$ ) до углекислого газа ( $CO_2$ ). Отметим, что сигнал от поглощения  $-OH$  имеет отрицательный знак. Это означает, что на изначальной активированной поверхности оксида титана, спектр которой вычитался, присутствовало намного большее количество групп  $-OH$ , чем на той же поверхности по-



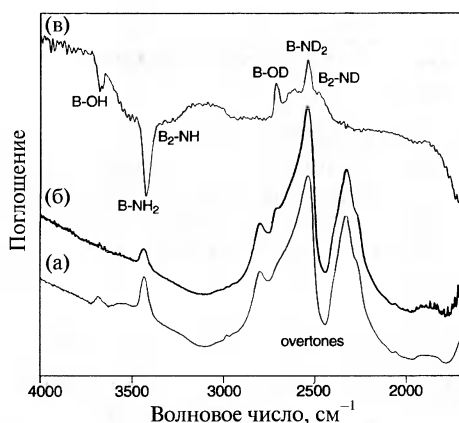
**Рис. 8.4.** Фурье-преобразованный инфракрасный (FTIR) спектр активированного нанопорошка оксида титана с адсорбированными молекулами монооксида углерода (CO) на поверхности за вычетом первоначального спектра активированного нанопорошка. Отрицательное поглощение в области ОН означает замещение гидроксильных групп на молекулы CO<sub>2</sub> на поверхности.

сле адсорбции угарного газа. Очевидно, часть имевшихся на поверхности групп ОН была заменена группами CO<sub>2</sub>. На спектре также видны некоторые особенности в диапазоне от 2400 до 2100 см<sup>-1</sup>, появившиеся от колебательно-вращательных мод молекул CO и CO<sub>2</sub>. Кроме того, постепенное увеличение поглощения с уменьшением волнового числа, заметное в правой части графика, соответствует широкой спектральной полосе, возникающей вследствие электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости в легированном полупроводнике n-типа, которым стал оксид титана.

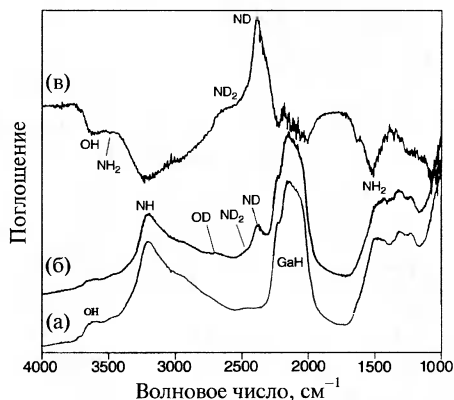
Для лучшего понимания ИК-спектров можно использовать методику изменения изотопного состава. Из элементарной физики известно, что частота простого гармонического осциллятора  $\omega$  массой  $m$  и жесткостью пружины  $C$  пропорциональна  $(C/m)^{1/2}$ . Это означает, что частота  $\omega$  и энергия  $E = \hbar\omega$  уменьшаются при увеличении массы  $m$ . В результате, изменение изотопного состава, то есть изменение масс ядер входящих в соединение атомов, приводит к изменению ИК-частот поглощения химических групп. Так, возможны замены обычного водорода <sup>1</sup>H более тяжелым дейтерием <sup>2</sup>D, имеющим относительное распространение в природе 0,015%, обычного углерода <sup>12</sup>C на изотоп <sup>13</sup>C (распространенность 1,11%), обычного азота <sup>14</sup>N на <sup>15</sup>N (0,37%), обычного кислорода <sup>16</sup>O на <sup>17</sup>O (0,047%). Все эти замены увеличивают массу атомов, а, следовательно, понижают ИК-частоту поглощения. Такое уменьшение особенно заметно в случае замены водорода дейтерием: так как отношение масс  $m_D/m_H = 2$ , то частота уменьшается в  $\sqrt{2} = 1,414$  раз. На FTIR-спектре нанопорошка нитрида бора BN, представленном на рис. 8.5, виден этот сдвиг в  $\sqrt{2}$  раз после замены легкого водорода дейтерием. На рисунке показан первоначальный спектр нанопорошка BN после активации при 875K (кривая а), спектр порошка после насыщения дейтерием (кривая б) и разность

этих двух спектров (кривая в). Видно, что при дейтерировании первоначальные группы В-ОН, В-NH<sub>2</sub>, В<sub>2</sub>-NH изменили состав на В-OD, В-ND<sub>2</sub>, В<sub>2</sub>-ND соответственно, а изменение волнового числа, то есть частоты, в каждом случае было близко к ожидаемому  $\sqrt{2}$ . Полоса обертонов, исчезнувшая после вычитания спектров, относится к гармоникам основной решетки BN, воздействия на которые замена Н/D не оказывает.

Тщательное сравнение FTIR-спектров наночастиц нитрида галлия GaN, приведенных на рис. 8.6, и спектров нитрида бора



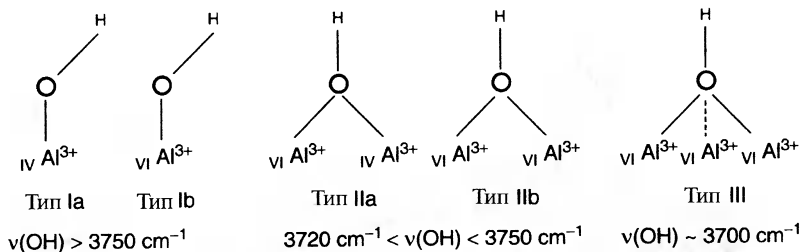
**Рис. 8.5.** FTIR-спектр поверхности порошка нитрида бора после активации при 875 К (кривая а), последующего дейтерирования (кривая б) и разность этих двух спектров (кривая в).



**Рис. 8.6.** FTIR-спектр отражения поверхности нанопорошка нитрида галлия после активации при 500°С (кривая а), последующего дейтерирования (кривая б) и разность этих двух спектров (кривая в).

на рис. 8.6, и спектров нитрида бора (рис. 8.5) показывает, что группы -ОН, -NH<sub>2</sub>, -NH и их дейтерированные аналоги обладают близкими, но не в точности совпадающими колебательными частотами. Например, частота спектральной линии В-ND<sub>2</sub> на рис. 8.5 несколько ниже частоты линии Ga-ND<sub>2</sub> на рис. 8.6. Этот небольшой сдвиг объясняется различием химического окружения группы. Из результатов замены Н на D видно, что все группы Ga-ОН и Ga-NH<sub>2</sub> находятся на поверхности, а в группах -NH замена произошла только в некоторых случаях. Отметим, что сильная полоса поглощения GaN около 2100 см<sup>-1</sup> в результате такой замены существенно не изменилась. Это дает основание полагать, что она связана с атомами водорода, находящимися в объеме образца.

В качестве примера, демонстрирующего возможности ИК-спектроскопии в выявлении особенностей поверхности наноматериалов, приведем результаты исследования  $\gamma$ -оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) — катализатора с большой удельной поверхностью (до 200 – 300 м<sup>2</sup>/г), обусловленной его сильно пористой структурой. Этот материал имеет шпинелеобразную структуру, большие атомы кислорода в которой формируют тетрагонально искаженную гранцентрированную решетку (см. параграф 2.1.2). На каждый атом кислорода в ней приходится



**Рис. 8.7.** Пять возможных способов расположения адсорбированной гидроксильной группы, связанной в тетраэдрической ( $\text{IV}^{\text{Al}^{3+}}$ ) и октаэдрической ( $\text{VI}^{\text{Al}^{3+}}$ ) позиции поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия.

одна октаэдрическая (VI) и две тетраэдрические (IV) позиции, а ионы алюминия, находящиеся в этих позициях, на рис. 8.7 обозначены как  $\text{VI}^{\text{Al}^{3+}}$  и  $\text{IV}^{\text{Al}^{3+}}$  соответственно. Всего существует пять показанных на рисунке конфигураций расположения гидроксильной группы, связанной с ионом алюминия на поверхности. Две первые, типов Ia и Ib, являются простыми случаями связи радикала OH с ионом алюминия, находящимся в тетраэдрической или октаэдрической позиции. Оставшиеся три случая включают связывание радикала одновременно с двумя или тремя соседними ионами алюминия. Сдвиги частот в этих пяти случаях приведены на рисунке (частота обозначена как  $\nu(\text{OH})$ ) и легко различимы ИК-спектроскопией.

FTIR-спектры активированного при температуре  $600^\circ\text{C}$  нанопорошка  $\gamma$ -оксида алюминия до и после дейтерирования, показанные на рис. 8.8, демонстрируют широкие полосы поглощения групп -OH и -OD. На рис. 8.9 (кривая а) область спектра, отвечающая поглощению группы OD для  $\gamma$ -оксида алюминия, активированного при температуре  $500^\circ\text{C}$ , изображена с большим увеличением. Анализ положений и относительных амплитуд компонентов линий этих спектров дает информацию о распределении ионов алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в поверхностном атомном слое. Различие спектров  $\gamma$ - и  $\Theta$ -модификаций на рис. 8.9 показывает, что распределение ионов алюминия по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в них отличается. Более детальное изучение поглощения гетероциклического шестичленного кольца пиридина ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) на  $\gamma$ -оксиде алюминия дало FTIR-спектры пиридина, связанного с разными  $\text{Al}^{3+}$  кислотными центрами Льюиса. Эти результаты ИК-спектроскопии помогли прояснить координационное состояние ионов алюминия в поверхностном слое, где кислотные центрами Льюиса играют важную роль в каталитической активности.

### 8.2.3. Рамановская спектроскопия

Общие принципы рамановской спектроскопии изложены в параграфе 3.4.1. В рамановском рассеянии измеряют разность  $\Delta\omega = \omega_{\text{phonon}} = |\omega_{\text{inc}} - \omega_{\text{scat}}|$  между час-

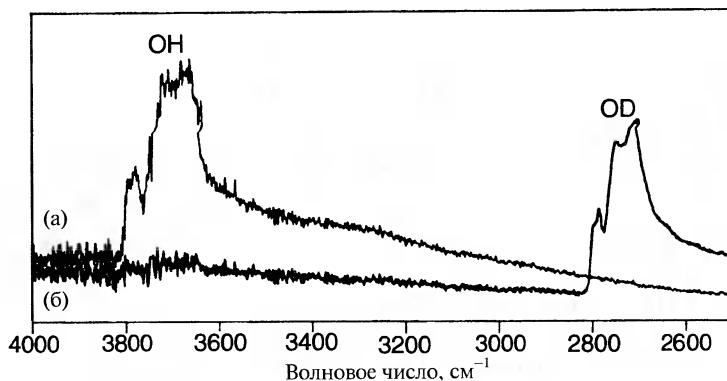


Рис. 8.8. FTIR-спектр поверхности нанопорошка  $\gamma$ -оксида алюминия после активации при  $600^\circ\text{C}$  (кривая а) и последующего дейтерирования (кривая б).

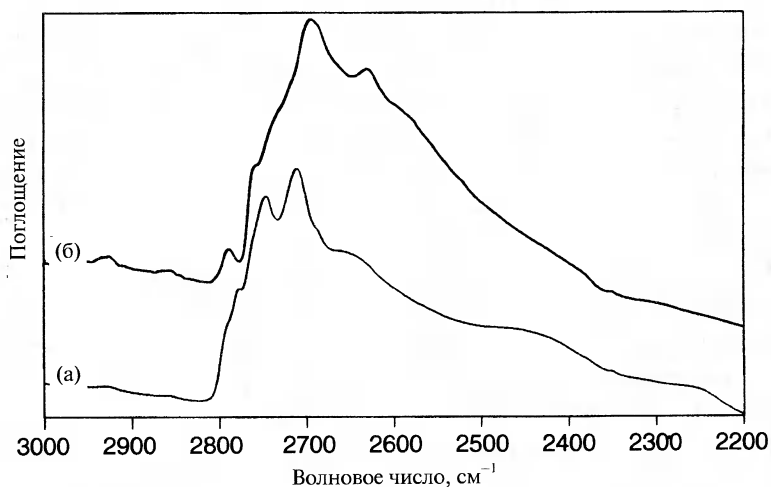


Рис. 8.9. Детали FTIR-спектра поверхности порошков  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кривая а) и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (кривая б) после активации при  $500^\circ\text{C}$  и дейтерирования в области поглощения дейтерированного гидроксила (OD).

тотами падающего  $\omega_{inc}$  и рассеянного  $\omega_{scat}$  света, где  $\omega_{phonon}$  — частота колебаний некоей фононной моды оптической ветви. Когда  $\omega_{phonon}$  связана с акустическим фононом, процесс называется бриллюэновским рассеянием. Он будет обсуждаться в следующем параграфе. Из рис. 2.10 видно, что оптическая ветвь соответствует высокочастотным колебаниям решетки, а акустическая — существенно более низким частотам, т.е.  $\omega_{ac} \ll \omega_{opt}$ . Значение частоты рассеяния составляет  $\omega_{scat} = \omega_{inc} \pm \omega_{phonon}$ , где, как объясняется в параграфе 3.4.1, отрицательный знак соответствует стоксовским линиям, а положительный — антистоксовским. Эти два типа рассеяния, при которых происходит изменение частоты излучаемого фотона, называются неупругими. Когда частота исходной волны не изменяется, то есть  $\Delta\omega = 0$ , про-

исходит упругое релеевское рассеяние, имеющее место при дифракции рентгеновских лучей. В этом и следующем параграфах рамановские и бриллюэновские спектры описываются по работе Милани и Боттари (2000).

В рамановском спектре объемного кристаллического германия имеется узкая линия поглощения (шириной около  $3 \text{ см}^{-1}$ ) на частоте  $300 \text{ см}^{-1}$ , связанная с оптической фононной ветвью  $\Gamma_{25}^+$ . Она показана на врезке к рис. 8.10. Если германий осажден на пленку  $\text{SiO}_2$ , то за исключением плавного спада в области около  $270 \text{ см}^{-1}$  на рамановском спектре особенностей не наблюдается, как можно видеть на нижней кривой рис. 8.10. После отжига этот спад исчезает, а на частоте  $300 \text{ см}^{-1}$  появляется пик от кристаллического оксида кремния. На рис. 8.11 показано уширение этого пика и его сдвиг в сторону более низких частот при уменьшении размеров частиц. Ширина рамановского пика уменьшается при увеличении температуры и времени отжига, как показано на рис. 8.12. Это позволяет сделать оценку размеров частиц. Они могут составлять от 6 до 13 нм и расти при увеличении температуры или времени отжига, как показано на рис. 8.13.

Кремниевые наночастицы в отношении оптической фононной моды  $\Gamma_{25}^+$  ведут себя так же, как германиевые. Как показано на рис. 8.14, соответствующая этой моде линия находится в окрестности  $521 \text{ см}^{-1}$ . На этом рисунке наблюдается уширение и сдвиг к меньшим волновым числам рамановской линии мелкозернистого поликристаллического кремния по сравнению со спектром объемного кристалла. Нормализованные спектры на рис. 8.15 демонстрируют изменение рамановской линии

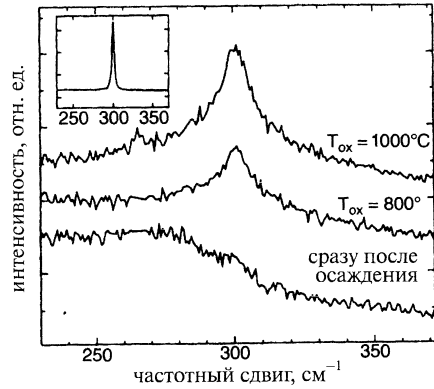


Рис. 8.10. Рамановские спектры германиевой пленки на поверхности подложки из  $\text{SiO}_2$  сразу после осаждения и после окисления кислородом при 800 и  $1000^\circ\text{C}$ .

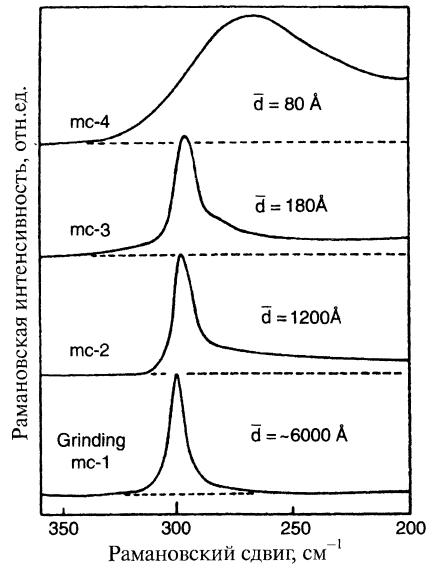


Рис. 8.11. Рамановский спектр нанокристаллов германия, полученных осаждением из газовой фазы, демонстрирует уширение и сдвиг в сторону меньших волновых чисел при уменьшении размеров частиц. Самый нижний спектр получен на объемном германии.

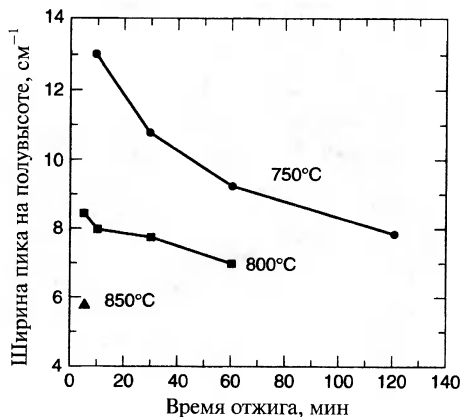


Рис. 8.12. Зависимость ширины на полувысоте для линии рамановского спектра германия от времени отжига.

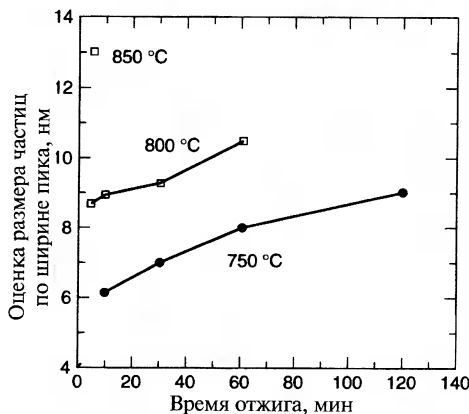


Рис. 8.13. Зависимость оценочного размера частиц от ширины рамановской линии Ge на ее полувысоте от времени отжига при трех температурах.

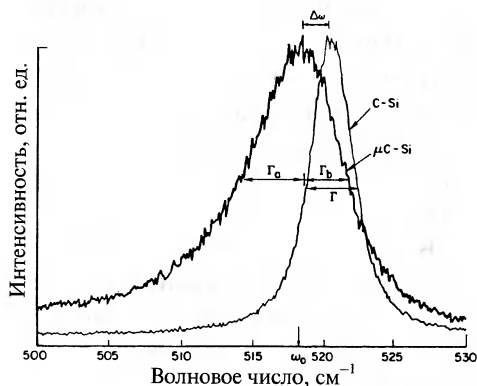


Рис. 8.14. Сравнение рамановских оптических колебательных линий в монокристаллическом кремнии (C-Si) и мелкозернистом поликристалле ( $\mu$ C-Si).

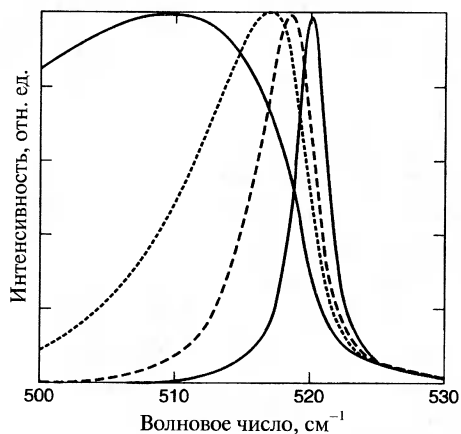
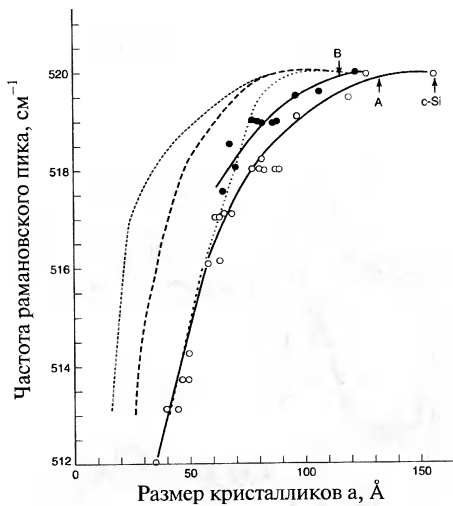


Рис. 8.15. Сдвиг к меньшим волновым числам и уширение рамановской линии  $\Gamma_{25}^+$  для сферических частиц уменьшающихся размеров (справа налево): объемный кристалл, 10, 6 и 3 нм.

сферических наночастиц Si при уменьшении их размеров от бесконечности (для объемного материала) до 3 нм. Зависимость положения пика поглощения от размеров микрокристаллов показана на рис. 8.16 для отожженных образцов Si. Уширение и сдвиг линий Si и Ge в сторону более низких частот при уменьшении размеров частиц объясняется эффектом локализации фононов в нанокристаллах.

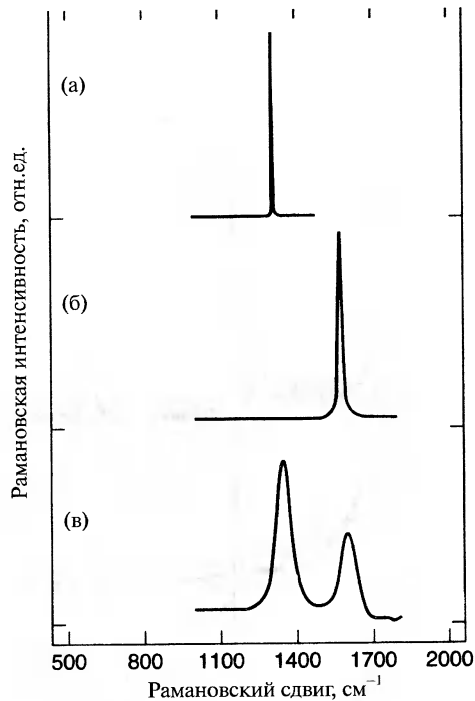
Рамановская спектроскопия широко используется для изучения углерода в различных его кристаллических и аллотропных модификациях. Алмаз с его тетраэдри-



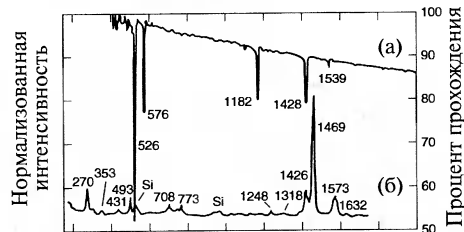


**Рис. 8.16.** Зависимость частоты рамановского пика оптической фононной линии  $\Gamma_{25}^+$  отожженных (темные кружки) и не отожженных (светлые кружки) микрокристаллов кремния. Прерывистая и пунктирная кривые соответствуют вычисленным частотам для пластин Si, ориентированных перпендикулярно и параллельно (111). Кривая, изображенная точками, вычислена для случайного распределения ориентации микрокристаллов относительно (111), а сплошные кривые построены по экспериментальным точкам и приведены для наглядности.

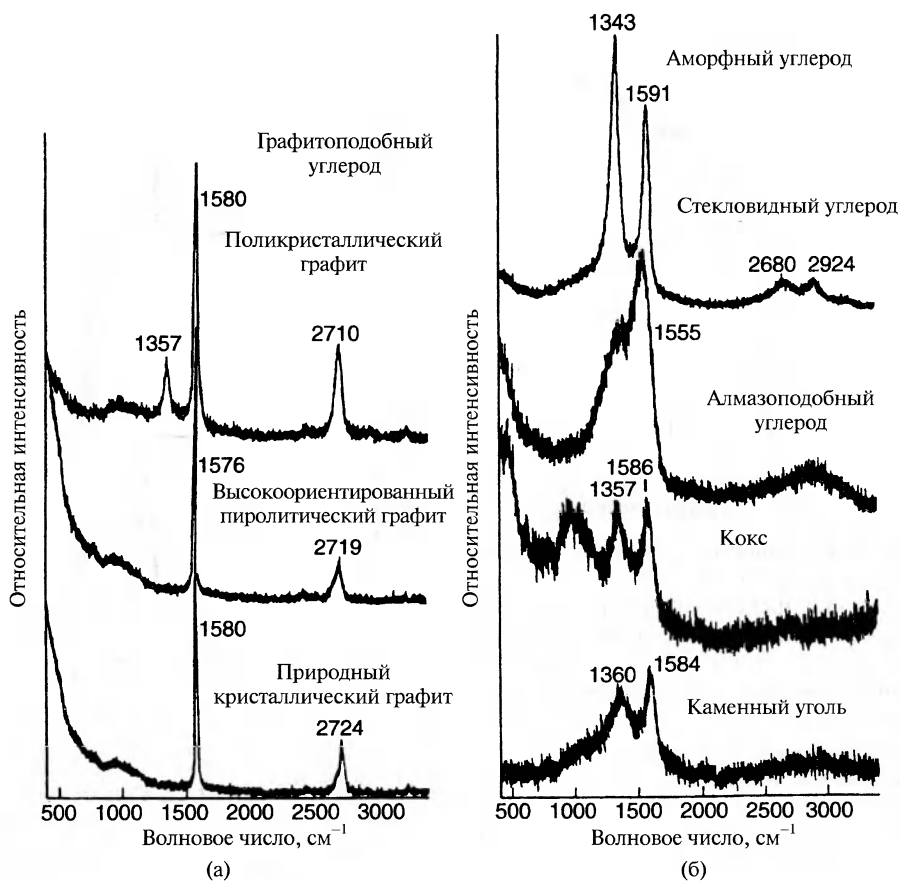
ческой кристаллической структурой, показанной на рис. 2.8а, и графит, структура которого состоит из лежащих друг на друге плоскостей с гексагональной решеткой, составляют две распространенных аллотропных формы углерода. Недавно открытые фуллерены, такие как  $C_{60}$ , и нанотрубки, обсуждаемые в Главе 5, представляют собой альтернативные аллотропные модификации углерода. Рамановский спектр алмаза состоит из узкой линии  $1332\text{ см}^{-1}$ , а графита — из двух ИК-активных линий на  $867$  и  $1588\text{ см}^{-1}$  и рамановски-активных колебательных мод на  $42$ ,  $1581$  и  $2710\text{ см}^{-1}$ . На рамановских спектрах алмаза (рис. 8.17а) видна очень узкая линия на  $1332\text{ см}^{-1}$ , а для графита (рис. 8.17б) — узкая линия от продольной колебательной моды на  $1581\text{ см}^{-1}$ , называемая G-полосой.



**Рис. 8.17.** Рамановские спектры алмаза (а), графита (б) и микрокристаллического графита (в). В последнем случае присутствует и D-полоса на  $1355\text{ см}^{-1}$ , и G-полоса на  $1580\text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 8.18.** Инфракрасный (а) и рамановский (б) спектры твердого  $C_{60}$ , на которых линии помечены их волновыми числами.



**Рис. 8.19.** Рамановские спектры кристаллического графита (а) и некристаллического (б), по большей части графитообразного углерода. D-полоса наблюдается в области около  $1355\text{ см}^{-1}$ , а G-полоса – около  $1580\text{ см}^{-1}$ .

Микрокристаллический графит (рис. 8.17в) демонстрирует намного более широкие рамановские линии, что обсуждается ниже. На рис. 8.18 показаны ИК и рамановские спектры твердого фуллерена  $C_{60}$ , каждая линия на которых помечена ее волновым числом в  $\text{см}^{-1}$ . Этот рисунок может служить примером того, что некоторые нормальные колебательные моды являются ИК-активными, другие – рамановски-активными.

Рамановская спектроскопия чувствительна к отклонениям от высокоупорядоченной структуры алмаза или графита, ответственной за появление узких линий на рис. 8.17а и 8.17б соответственно. На рис. 8.17в видно, что микрокристаллический графит демонстрирует уширенную G-полосу на  $1580\text{ см}^{-1}$  и аналогично уширенную полосу поглощения на  $1355\text{ см}^{-1}$ , называемую D-полосой. D-полоса связана с фононами, рамановская активность которых объясняется конечным размером микрокристаллов. На рис. 8.19 показаны рамановские спектры различ-

ных форм кристаллического графита, а также четырех образцов аморфного углерода, имеющих некоторые характерные черты графита. Эти спектры можно использовать для получения информации о степени разупорядочивания и природы локальных химических связей. На рис. 8.20 приведена зависимость соотношения интенсивностей  $I_D/I_G$  D- и G-полос от размеров нанокристаллов  $L_a$  (определялись по данным рассеяния рентгеновских лучей) в двойных логарифмических координатах. Область линейности простирается на два порядка величины, от  $L_a = 3$  нм до  $L_a = 300$  нм.

#### 8.2.4. Бриллюэновская спектроскопия

Бриллюэновское рассеяние — это вид рамановского рассеяния, при котором изменение частоты  $|\Delta\omega| = \omega_{\text{phonon}} = |\omega_{\text{inc}} - \omega_{\text{scat}}|$  соответствует акустической ветви фононного спектра с частотами в гигагерцовом ( $10^9$  Гц) диапазоне, как излагалось ранее в параграфе 3.4.1.  $\Delta\omega$  в вышеприведенном выражении может иметь и отрицательный, и положительный знак, что соответствует стоксовским и антистоксовским линиям соответственно.

Бриллюэновское рассеяние использовалось для изучения углеродных пленок. По графикам, приведенным на рис. 8.21, можно сравнить спектры тонкой и толстой пленки. Данные, полученные на толстой пленке (а), соответствуют отклику объемного материала. В нем имеется сильный центральный пик на нулевой частоте с шириной около 10 ГГц и широкий пик на частоте около 17 ГГц, относящийся к продольным акустическим фононам. Эта вторая частота согласуется с модулем упругости углерода. На кривой из отдельных точек вверху графика (б), построенной по экспериментальным данным, полученным на пленке 100 нм толщины, наблюдаются три пика на частотах, близких к таковым в теоретически рассчитанном спектре, показанном сплошной тонкой линией в нижней части графика (б). Однако пики на экспериментальном спектре намного шире из-за шероховатости и структурной неоднородности поверхности.

Акустические фононы в наночастицах вызывают бриллюэновское рассеяние, зависящее от размера частиц. Для наночастиц серебра это продемонстрировано на рис. 8.22. На графике

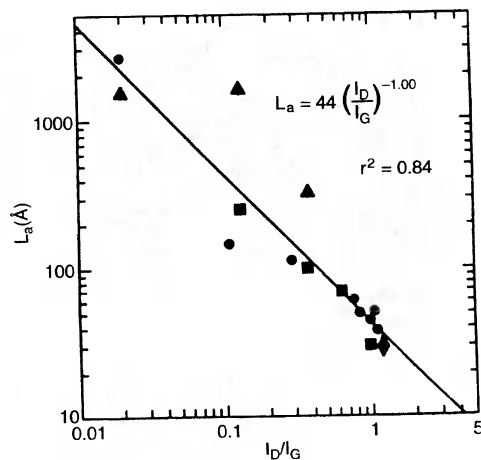
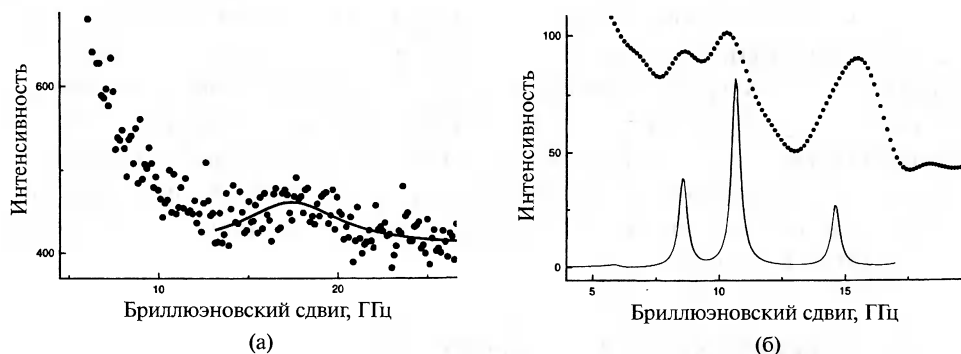
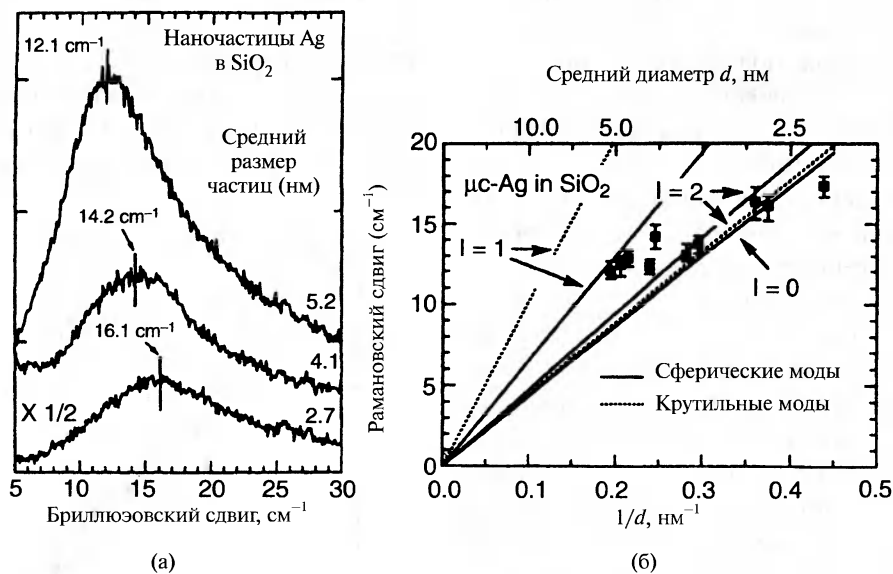


Рис. 8.20. График зависимости между размерами наночастиц графита и отношением интенсивностей рамановских D- и G-полос  $I_D/I_G$  в двойных логарифмических координатах. Прямая линия получена аппроксимацией методом наименьших квадратов и соответствует функции  $L_a = 4.4 I_G/I_D$ , где  $L_a$  выражается в нанометрах ( $10\text{\AA} = 1$  нм).



**Рис. 8.21.** Бриллюэновский спектр (а) толстой углеродной пленки с лоренцевской аппроксимацией данных и (б) углеродной пленки толщиной 100 нм. Точки получены экспериментально, а нижняя кривая является результатом вычисления, при котором не учитывалось рассеяние на поверхности и других структурных дефектах, приводящее к уширению линий.



**Рис. 8.22.** а) – Низкочастотный сдвиг в бриллюэновских спектрах наночастиц серебра в матрице из  $\text{SiO}_2$ , полученных для размеров частиц 2,7, 4,1 и 5,2 нм, б) – положение максимума в зависимости от обратного диаметра частиц. Показаны результаты теоретических вычислений для сферических (сплошные линии) и крутильных (пунктирные линии) мод с угловыми моментами  $l = 0, 1$  и  $2$ .

8.22а показаны спектры для частиц с диаметром  $d = 2,7, 4,1$  и  $5,2$  нм, а на графике 8.22б приведена зависимость волнового числа от обратного диаметра  $1/d$ . На втором графике также приведена теоретическая зависимость торсионных и сферических колебательных мод с угловыми моментами  $l = 1, 2, 3$ . Похожая работа, вы-



полненная на кордиеритовом стекле ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{S}_3\text{O}_{18}$ ) с зародышами кристаллической фазы, также продемонстрировала линейную зависимость положения пиков бриллюэновского рассеяния от обратного диаметра (обозначенного на рисунке как  $1/d$ ) в диапазоне от 15 до 40 нм (рис. 8.23). Размеры частиц определялись по данным малоуглового нейтронного рассеяния.

Таким образом, из данных по бриллюэновскому рассеянию видно, что пики акустических мод при уменьшении размеров частиц сдвигаются в сторону больших частот, а из данных по рамановскому рассеянию следует, что пики оптических мод смещаются в сторону меньших частот.

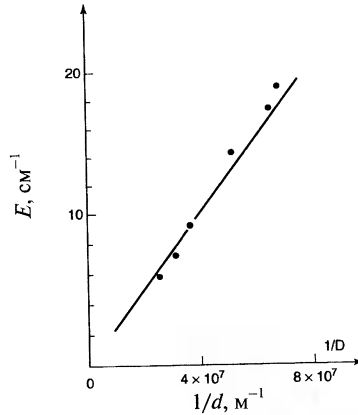


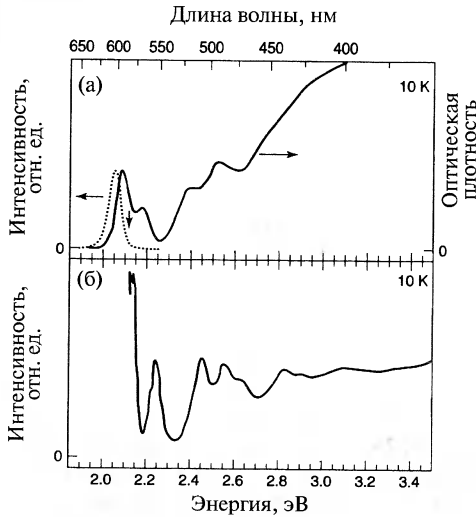
Рис. 8.23. Зависимость положения пиков бриллюэновского спектра стекловидных наночастиц кордиерита от их обратного диаметра (по данным малоуглового нейтронного рассеяния).

## 8.3. Люминесценция

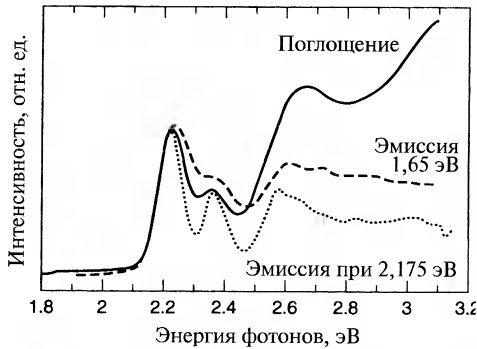
### 8.3.1. Фотолюминесценция

Методика возбуждения фотолюминесценции с целью получения дополнительной информации о таких наноструктурах как квантовые точки, обсуждаемые в следующей главе, стала стандартной. В объемных материалах спектры люминесценции часто похожи на обычные спектры поглощения, так что изучение деталей обоих типов спектров дает мало дополнительных преимуществ. Возбуждение фотонами больших энергий (больше ширины энергетической щели) может быть наиболее эффективным при исследовании люминесценции объемных материалов, однако в случае наноматериалов было обнаружено, что при больших энергиях падающих фотонов эффективность люминесценции падает. В этом случае начинают доминировать безизлучательные пути релаксации возбуждений, и представляется интересным изучение природы этих каналов релаксации. Далее обсуждаются различные аспекты люминесцентной спектроскопии, охваченные в обзоре Чена (2000).

Методика возбуждения фотолюминесценции может состоять в сканировании по частоте возбуждающего света и регистрации эмиссии в очень узком спектральном диапазоне. Такие данные называются спектрами возбуждения. Эта техника проиллюстрирована на рис. 8.24 для случая квантовых точек в виде частиц CdSe размером 5,6 нм. Сплошная линия на рис. 8.24а показывает спектр поглощения в диапазоне от 2,0 до 3,1 эВ, а наложенная на нее пунктирная линия — фо-



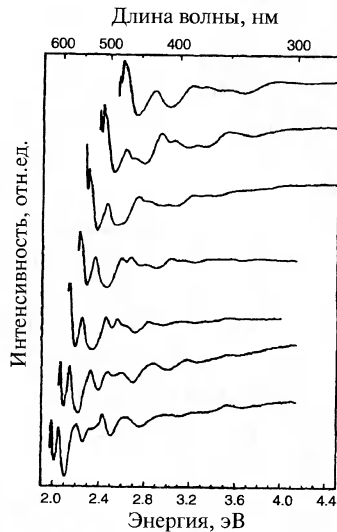
**Рис. 8.24.** Спектры квантовых точек из CdSe диаметром 5,6 нм при температуре 10 К: а) — спектр поглощения (сплошная линия) и фотолюминесценции (пунктирная линия), полученный при возбуждении на 2,655 эВ (467 нм); б) — спектр возбуждения, полученный на частоте эмиссии, показанной стрелкой вниз на верхнем графике.



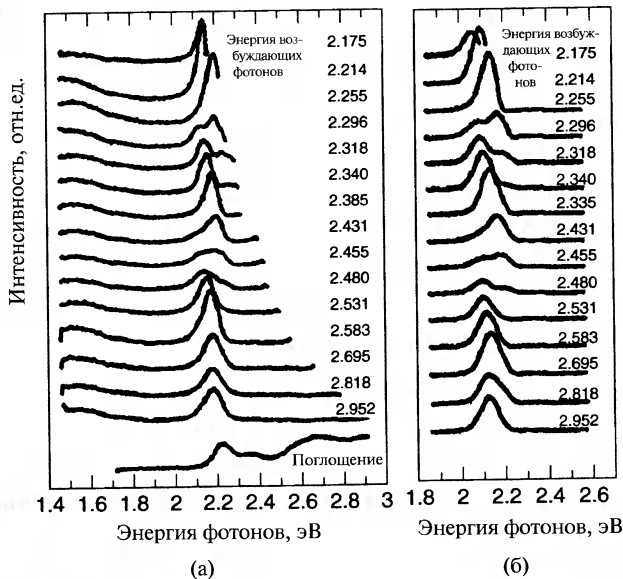
**Рис. 8.25.** Спектры наночастиц CdSe диаметром 3,2 нм. Показан спектр поглощения (сплошная кривая), спектр возбуждения для эмиссии с энергией 2,175 эВ, соответствующей максимуму эмиссии на границе щели (жирная прерывистая линия) и спектр возбуждения для эмиссии с энергией 1,65 эВ, то есть эмиссия глуболежащих уровней (светлая пунктирная линия).

толюминесцентный отклик в узкой полосе вблизи 2,05 эВ, возникающий при возбуждении квантами с энергией 2,655 эВ. Затем образец облучали фотонами с энергиями 2,13 – 3,5 эВ, и на рис. 8.24б показана зависимость интенсивности люминесценции с энергией испускаемых фотонов 2,13 эВ от энергии возбуждающих фотонов. Стрелка, направленная вниз, отмечает энергию, на которой регистрировалась люминесценция. Из сравнения спектров возбуждения и поглощения, показанных на этом рисунке, видно, что регистрация первых обеспечивает более высокое разрешение.

Спектры возбуждения наночастиц CdSe диаметром 3,2 нм демонстрируют ожидаемую эмиссию на границе запрещенной зоны с энергией 2,176 эВ при температуре 77 К, а также эмиссионный сигнал на 1,65 эВ, воз-



**Рис. 8.26.** Нормализованные спектры возбуждения фотолюминесценции для семи CdSe квантовых точек с размерами от ~1,5 нм (верхний спектр) до ~4,3 нм (нижний спектр).



**Рис. 8.27.** Спектры флюоресценции нанокристаллов CdSe диаметром 3.2 нм при различных энергиях возбуждения, указанных на графике, при 77 К: а) – экспериментальные и б) – промоделированные спектры. Для сравнения под экспериментальными спектрами приведен спектр поглощения.

никающий из-за наличия глубоких уровней, как объяснялось в параграфе 2.3.1. На рис. 8.25 приведено сравнение этих спектров возбуждения на границе щели и глубоколежащих уровней с соответствующими спектрами поглощения. Из этого рисунка видно, что спектр для энергии, равной ширине щели, гораздо информативнее. Это происходит из-за того, что при каждом размере частица излучает на своей собственной характерной частоте (см. рис. 4.20). Так что спектр возбуждения фотолюминесценции отражает эмиссию лишь небольшой доли из общего числа распределенных по размерам частиц. Неглубокие уровни, которые могут отвечать за эмиссию на границе щели, имеют одинаковую зависимость спектров от размера частиц. Это существенно уменьшает негомогенное уширение, в результате чего возникает суженный, почти гомогенный спектр. Эмиссия, возникающая на глубоколежащих уровнях, не проявляет такого сужения, что и объясняет плохое разрешение при энергии 1.65 эВ в спектре на рис. 8.25.

Как уже упоминалось выше, существует голубое смещение, то есть сдвиг спектральных линий в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастиц. Этот эффект ярко проявляется на спектрах фотолюминесцентной эмиссии, показанных на рис. 8.26 и полученных на семи квантовых точках с размерами от 1,5 нм для верхнего спектра до 4,3 нм для нижнего. Видно, что при уменьшении размеров частиц граница щели постепенно сдвигается в сторону больших энергий, а расстояние между отдельными линиями постепенно увеличивается.

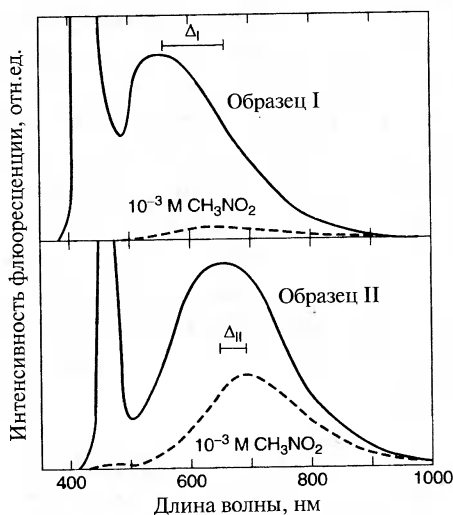
Другой способ изменения параметров спектра состоит в возбуждении образца фотонами разных энергий и регистрации спектров флюоресценции. Таким образом получен набор спектров, приведенный на рис. 8.27. На этом рисунке пик в спектре люминесценции сдвигается в сторону больших энергий при увеличении энергии возбуждающих фотонов. Из спектра поглощения, показанного на рисунке (нижняя кривая на левом графике) для сравнения, видно, что при всех значениях энергии возбуждающих фотонов максимум флюоресценции приходится на меньшие энергии, чем максимум поглощения.

### 8.3.2. Поверхностные состояния

Если брать все меньшие и меньшие наночастицы, процент находящихся на поверхности атомов становится все больше и больше. Например, из Таблицы 2.1 видно, что у ГЦК-наночастицы с диаметром 5,7 нм, состоящей из атомов с характерным размером 0,3 нм (т.е. имеющей 10 оболочек), 28 процентов из ее 2869 атомов находятся на поверхности, а у еще меньшей наночастицы размером 2,1 нм (имеющий 4 оболочки) – 68 процентов из ее 147 атомов. При оптическом возбуждении на неоднородностях топологии поверхности могут возникнуть центры захвата электронов и дырок. Присутствие локализованных электрон-дырочных пар уменьшает экситонное поглощение, однако это поглощение восстанавливается после распада таких локализованных пар. Далее будет описано, как этот сложный процесс изучался с помощью лазерной спектроскопии с разрешением

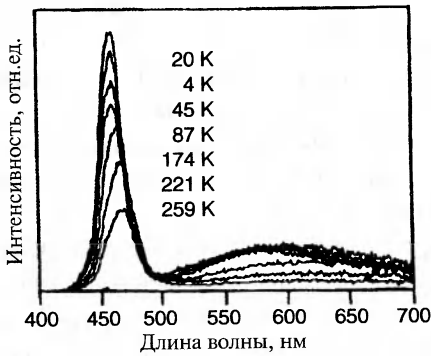
по времени. Этот метод дал подробную информацию о цепочке промежуточных возбужденных состояний между первоначальным возбуждением и его полной релаксацией.

С помощью люминесцентной спектроскопии изучались поверхностные состояния двух наночастиц CdS с размерами 3,4 и 4,3 нм. На получившихся спектрах, представленных на рис. 8.28, видна острая линия, возникающая от экситонов, на длинах волн 435 и 480 нм соответственно, и широкая полоса эмиссии на более длинных волнах. Из этого рисунка также видно, что добавление нитрометана ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) подавляет флюоресценцию. Оно существенно уменьшает интенсивность широкой полосы и вызывает ее сдвиг в сторону более длинных волн, а также практически полностью



**Рис. 8.28.** Спектры флюоресценции двух образцов наночастиц CdS, полученные перед (сплошные линии) и после (пунктирные линии) добавления  $10^{-3}$  моль/литр нитрометана  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

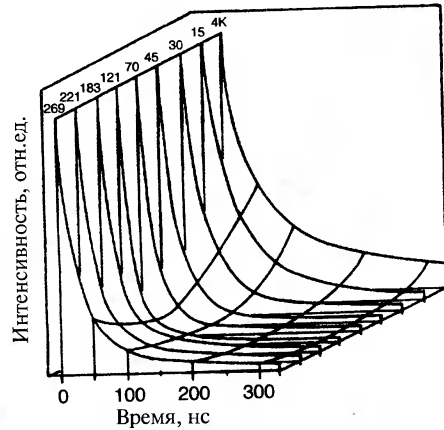




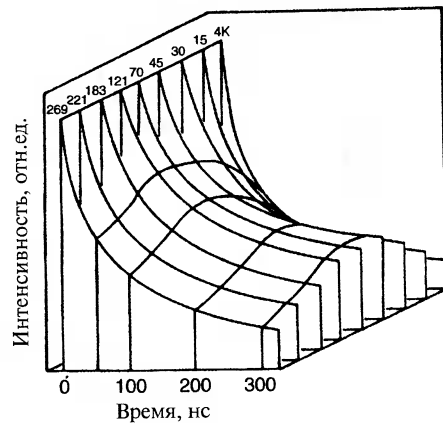
**Рис. 8.29.** Спектры флюоресценции наночастиц CdS (образца II на рис. 8.28), полученные при различных температурах от 4 до 259 К и возбуждении на длине волны 360 нм.

гасит острую линию экситонной эмиссии. Температурная зависимость и экситонных полос рекомбинационной флюоресценции, и полос на носителях, захваченных в ловушках, в наночастицах CdS демонстрирует уменьшение интенсивности и красное смещение спектров при увеличении температуры от 4 до 259 К, как показано на рис. 8.29. Эти спектральные данные говорят о том, что локализованные дырочные уровни лежат намного глубже электронных.

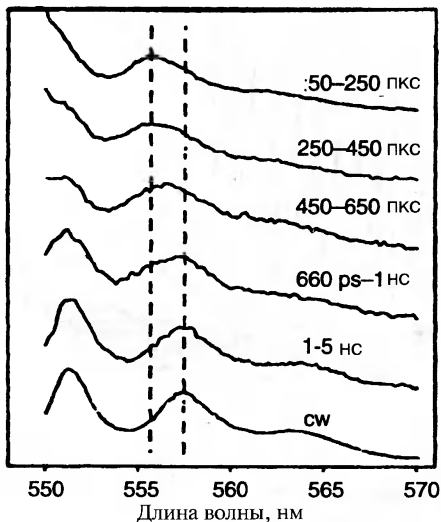
Для выявления и исследования механизмов экситонной релаксации и возбуждения электронов с локализованных уровней определялись временные зависимости экситонной и ловушечной флюоресценции при различных температурах от 4 до 269 К. Результаты показаны на рис. 8.30 и 8.31 соответственно. Обнаружено, что оба типа высвечивания характеризуются сложным многоэкспонентным поведением, а скорость релаксации возбуждений в процессе высвечивания изменяется. Самое короткое время жизни наблюдается у экситонной эмиссии при промежуточных температурах. Например, при температуре 121 К интенсивность свечения падает вдвое за время  $\tau_{1/2} < 10$  нс. В отличие от этого, флюоресценция локализованных уровней затухает гораздо медленнее, особенно при промежуточных температурах:  $\tau_{1/2} \sim 100$  нс при



**Рис. 8.30.** Кривые затухания экситонной флюоресценции в наночастицах CdS (образец II на рис. 8.28).



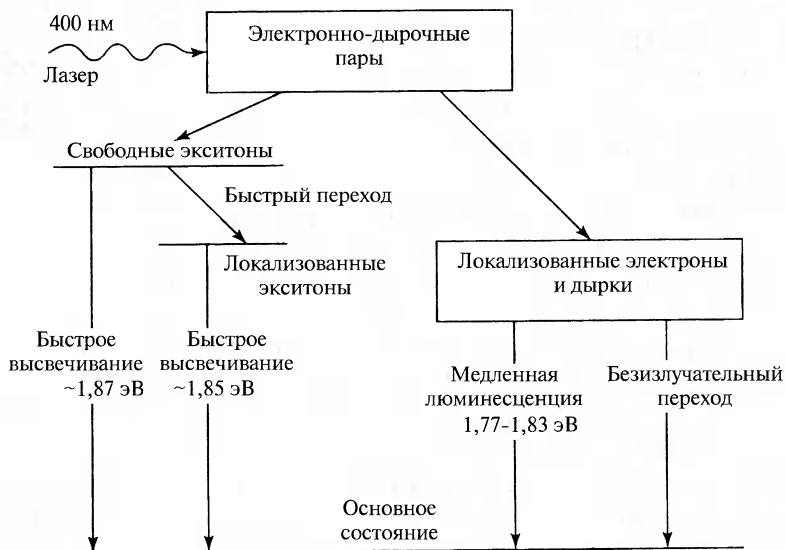
**Рис. 8.31.** Кривые затухания флюоресценции на ловушках в наночастицах CdS (образец II на рис. 8.28).



**Рис. 8.32.** Сдвиг линии 556 нм на  $75 \text{ см}^{-1}$  в сторону бóльших длин волн во время-разрешающих спектрах люминесценции CdS в течение первой наносекунды возникновения эмиссии. Возбуждение производилось на длине волны  $\lambda = 549 \text{ нм}$ . Для облегчения сравнения форм спектров их интенсивности выровнены.

70 К. Независимыми способами определено, что электроны в CdS очень быстро, за времена около  $10^{-13}$  с связываются на локализованных уровнях, так что все электроны оказываются локализованными еще до начала заметной флюоресценции.

Для изучения изменений спектров в течение первоначального чрезвычайно короткого интервала пикосекундных масштабов ( $1000 \text{ пкс} = 1 \text{ нс}$ , или  $1 \text{ пкс} = 10^{-12} \text{ с}$ ) проводилась реконструкция спектров люминесценции на ранних этапах эмиссии на основе данных о кривых высвечивания типа показанных на рис. 8.30 и 8.31. Результаты такой реконструкции для различных времен представлены на рис. 8.32. Четыре верхних спектра на рисунке охватывают временной промежуток от 0,05 до 1 нс. Из их сравнения видно, что пик спектральной линии на длине волны около 556 нм в течение первой наносе-



**Рис. 8.33.** Схема, поясняющая люминесцентную эмиссию электронно-дырочных пар в нанокристаллах CdS средних размеров, образующихся под действием лазерного луча.



кунды постепенно сдвигается в сторону больших длин волн и остается на месте при дальнейшей эмиссии. Первоначальная чрезвычайно короткоживущая компонента высвечивания с характерными временами менее 0,05 нс возникает вследствие резонансной эмиссии, а последующая короткоживущая компонента, в которой происходит показанное на рис. 8.32 смещение линии на  $\Delta\lambda \sim 2$  нм, приписывается продольным оптическим фононам.

Для объяснения этих результатов была предложена схема, представленная на рис. 8.33. Первоначальное возбуждение лазером на длине волны 400 нм создавало электрон-дырочные пары, которые либо становились свободными экситонами, либо оказывались связанными на поверхностных энергетических уровнях. Часть свободных экситонов быстро релаксировала с высвечиванием  $\sim 1,87$  эВ фотона, а другая часть быстро попадала в локализованные состояния и релаксировала с излучением 1,85 эВ фотона почти так же быстро. Электрон-дырочные пары, локализованные на поверхностных состояниях, релаксируют гораздо медленнее, либо излучая фотон в диапазоне энергий 1,77 – 1,83 эВ, либо безизлучательным образом. Быстрое высвечивание происходит в течение пикосекундных временных интервалов. Такая модель дает приемлемое объяснение наблюдаемой динамике люминесценции наночастиц, описанной выше.

### 8.3.3. Термолюминесценция

Термолюминесценция, то есть испускание света, вызванное нагревом, является еще одной спектроскопической методикой получения информации о поверхностных состояниях, делокализации и других процессах, связанных с испусканием света наночастицами. Иногда электронно-дырочные пары, образовавшиеся при облучении образца, попадают в метастабильные состояния с большими временами жизни, не успевая быстро рекомбинировать. Наличие таких ловушек особенно выражено для малых наночастиц, у которых велика доля атомов, находящихся на поверхности. Эти атомы зачастую имеют ненасыщенные химические связи и неспаренные электроны. Нагревание образца возбуждает колебания решетки, которые могут, передав энергию связанным в локализованных состояниях электронам и дыркам, освободить их из ловушек, что сопровождается излучением оптических фотонов при последующей релаксации возбуждения. Это и составляет в общих чертах механизм термолюминесценции.

Энергия, необходимая для освобождения электронов и дырок из ловушек, обеспечивается постепенным нагреванием образца. Обычно в процессе изучения термолюминесценции регистрируют зависимость интенсивности излучения света от температуры, пример которой для нанокристаллов CdS, находящихся в ячейках цеолита-Y, приведен на рис. 8.34. Энергия, соответствующая максимуму эмиссии (пику свечения), совпадает с энергией, необходимой для освобождения носителя из ловушки. Она может рассматриваться как мера глубины ловушек. Этой энергии, однако, обычно недостаточно для возбуждения электронов из ос-

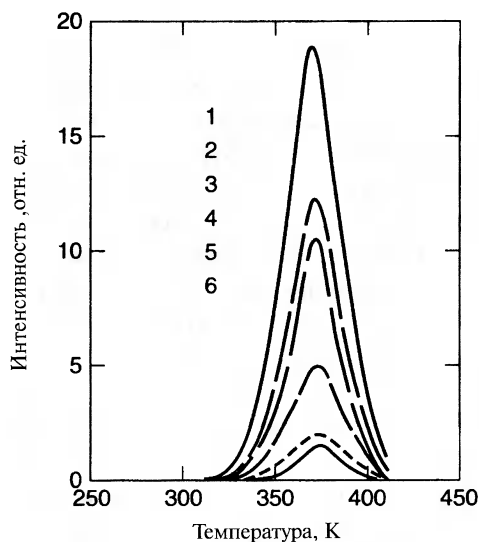
новного состояния. Например, при комнатной температуре (300 К) тепловая энергия  $k_B T = 25,85$  мэВ много меньше типичных значений ширины щели  $E_g$ , но эта величина сравнима с энергиями ионизации многих доноров и акцепторов в полупроводниках (см Таблицу В.10). Обычные значения глубины ловушек также лежат в области тепловых энергий.

## 8.4. Наноструктуры в цеолитовых ячейках

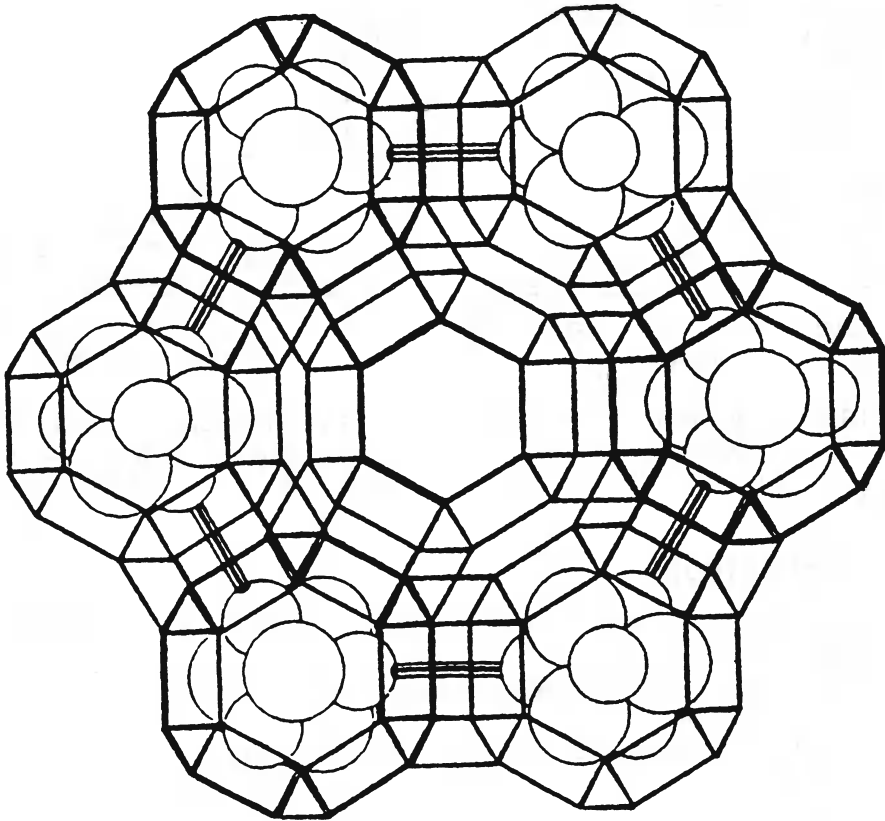
Примером того, насколько эффективно использование термолюминисценции для получения информации о наноструктурах, является изучение кластеров сульфида кадмия CdS в ячейках цеолита-Y. Цеолит-Y, встречающийся в природе в виде минерала фожазита  $(Na_2, Ca)(Al_2Si_4)O_{12} \cdot 8H_2O$ , имеет кубическую структуру с постоянной решетки  $a = 2,474$  нм. Его пористая структура обеспечивается сетью тетраэдров силикатных ( $SiO_4$ ) и алюминатных ( $AlO_4$ ) групп, формирующих кубооктаэдрические поры диаметром 0,5 нм. Эти поры называют содалитовыми ячейками, так как они похожи на поры в минерале содалите  $Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$ . Атомы алюминия и кремния распределяются по своим местам в решетке почти случайно. Диаметр входа в содалитовую ячейку составляет 0,25 нм. Существуют также суперячейки диаметром  $\sim 1,3$  нм и размером входа  $\sim 0,75$  нм. На рис. 8.35 показана схема структуры с тетраэдрически связанными кубическими кластерами  $Cd_4S_4$

в содалитовых ячейках и пустой суперячейкой в центре.

При введении CdS в цеолит он сначала стремится занять содалитные ячейки, показанные на рис. 8.35, но может также формировать и кластеры в суперячейках, особенно при большой процентной доле CdS. Кроме того, кластеры CdS в соседних порах могут соединяться с образованием частиц, эффективные размеры которых больше. Таким образом, при увеличении концентрации CdS средний размер кластера также возрастает. Как и ожидается, при увеличении среднего размера кластеров, вызванных ростом концентрации CdS в цеолите-Y с 1 до 5 процентов, в спектрах оптического поглощения наблюдается красное смещение (см. рис. 8.36). При концентрации 20% спектр совпадает со спектром объемного CdS, что является признаком образования объемной фазы суль-

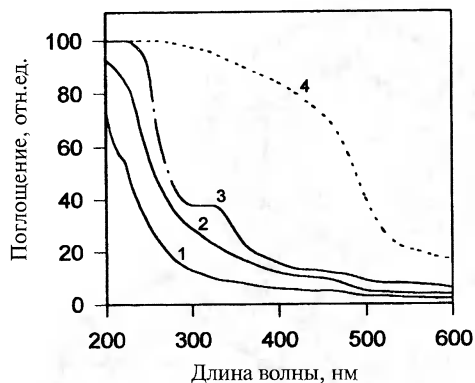


**Рис. 8.34.** Кривые свечения кластеров CdS в цеолите-Y при разных количествах CdS: 1, 3, 5 и 20 весовых % для кривых 1 — 4 соответственно. Кривая 5 построена для объемного CdS, а кривая 6 — для механической смеси порошков CdS и цеолита-Y.

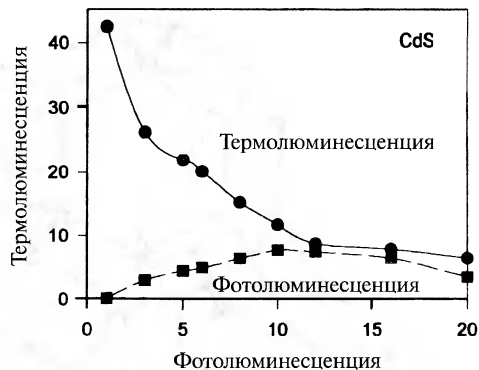


**Рис. 8.35.** Схема структуры цеолита-Y, на которой видно 6 содалитовых ячеек диаметром  $\sim 0.5$  нм, заполненных тетраэдрическими кластерами  $\text{Cd}_4\text{S}_4$ , и одна большая суперячейка в центре с диаметром  $\sim 1.3$  нм.

фида кадмия вне цеолитовых ячеек. Интенсивность фотолюминесценции низка при малых концентрациях CdS и до некоторых пор увеличивается с ее ростом, а затем опять падает при больших концентрациях, как показано на рис. 8.37. В противоположность этому, термолуминесцентное свечение максимально при малой концентрации и убывает при ее увеличении, как можно видеть на рис. 8.34 и 8.37. Это объясняется локализацией носителей, образующихся в кластерах CdS при обработке образца. Нагрев стимулирует освобождение носителей из захватывающих центров при температуре около 375 К, что вызывает появление пика термолуминесценции (рис. 8.34). При этой температуре тепловая энергия  $k_B T$  равна глубине ловушек. У меньших кластеров, образующихся при более низких концентрациях CdS, количество поверхностных уровней больше, а, следовательно, и делокализующихся и дающих вклад в свечение электронов больше. Усиление квантовой локализации в меньших кластерах также вносит вклад в увеличение вероятности рекомбинации, что приводит к усилению термолуминесценции.



**Рис. 8.36.** Спектр поглощения кластеров CdS в ячейках цеолита-Y для концентраций 1, 3, 5 и 20 весовых % на кривых 1, 2, 3 и 4 соответственно.



**Рис. 8.37.** Зависимость интенсивности термолуминесценции и фосфоресценции кластеров CdS в цеолите-Y от концентрации CdS.

## Литература

- M.-I. Baraton, "Fourier Transform Infrared Surface Spectrometry of Nano-Sized Particles", in Nalwa (2000), Vol. 2, Chapter 2, p. 89.
- W. Chen, "Fluorescence, Thermoluminescence, and Photostimulated Luminescence of Nanoparticles", in Nalwa (2000), Vol. 4, Chapter 5, p. 325.
- P. Milani and C.E. Bottary "Vibrational Spectroscopy of Mesoscopic Structures", in Nalwa (2000), Vol. 2, Chapter 4, p. 213.
- H.S. Nalwa, ed., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 2, *Spectroscopy and Theory*; Vol. 4, *Optical Properties*, Academic Press, San Diego, 2000

## ГЛАВА 9.

# КВАНТОВЫЕ ЯМЫ, ПРОВОЛОКИ И ТОЧКИ

### 9.1. Введение

При плавном уменьшении размеров образца от больших (макроскопических) значений, например, метра или сантиметра, до очень маленьких свойства сначала остаются неизменными, затем начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 нм могут измениться радикально. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получившаяся структура называется квантовой ямой. Если образец мал в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют квантовой проволокой. Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется квантовой точкой. Эпитет «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы. Рис. 9.1 иллюстрирует этот процесс уменьшения размеров для прямоугольной геометрии. На рис. 9.2 показан тот же процесс для криволинейной геометрии. В настоящей главе будут рассмотрены все эти варианты уменьшения размеров. Другими словами, будет описано влияние размерности на свойства образца в случаях, когда одно, два или все три измерения малы. Особенно интересным является воздействие таких изменений на электронные свойства. Обзор достижений в области малоразмерных квантовых наноструктур можно найти в работе Jасак с соавторами (1998).

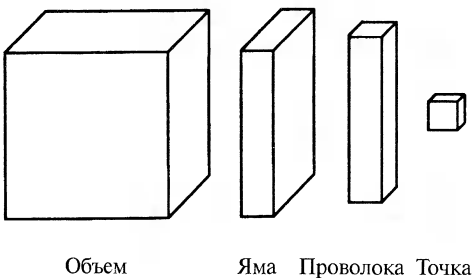


Рис. 9.1. Последовательность прямоугольных наноструктур.

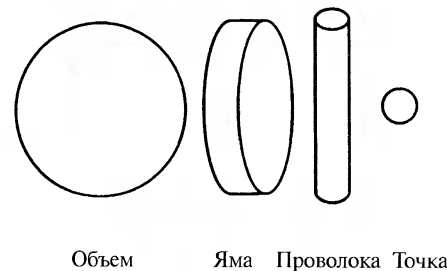


Рис. 9.2. Последовательность круглых наноструктур.

## 9.2. Приготовление квантовых наноструктур

Одна из концепций создания наноструктур, получившая название «снизу – вверх», состоит в том, чтобы набрать, соединить и выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход можно осуществить с помощью самосборки или некоторой последовательности каталитических химических реакций. Такие процессы широко распространены в биологических системах, где, например, катализаторы, называемые ферментами, собирая аминокислоты, формируют живые ткани, образующие и поддерживающие органы тела. В следующей главе объясняется, как в природе возникает такое разнообразие вариантов самосборки.

Противоположная концепция формирования наноструктур обозначается «сверху – вниз». При таком подходе процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров. Один из широко распространенных процессов этого класса называют литографией. Он состоит в облучении образца, покрытого слоем, чувствительным к такому воздействию, через некоторый шаблон. Затем этот шаблон удаляется, а на поверхности с помощью химической обработки формируют наноструктуру. Обычно в качестве вещества такого чувствительного слоя используют полимер – полиметилметакрилат  $[C_5O_2H_8]_n$  с молекулярной массой от  $10^5$  до  $10^6$  г/моль. На рис. 9.3 процесс литографии проиллюстрирован на примере получения квантовой проволоки или точки из квантовой ямы (например, слоя GaAs), расположенной на подложке как показано рис. 9.3а. Основные стадии этого процесса изображены на рис. 9.4. Сначала поверхность образца покрывают радиационно-чувствительным слоем, называемым резистом (рис. 9.4а). Затем его облучают в области желаемого расположения наноструктуры электронным пучком. Это может осуществляться либо через маску (рис. 9.4б), соответствующую необходимой наноструктуре, либо путем сканирования элек-

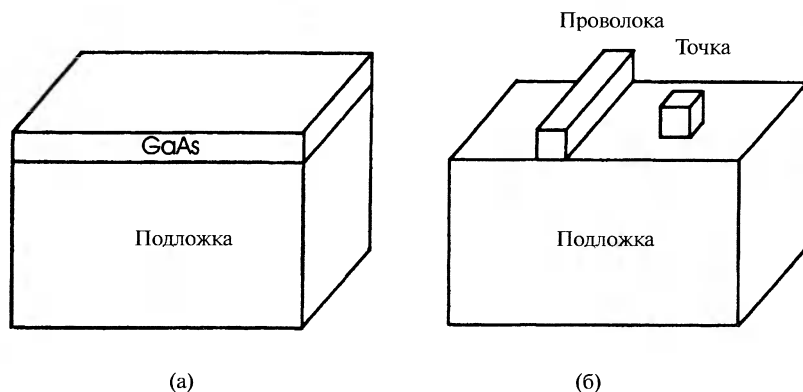
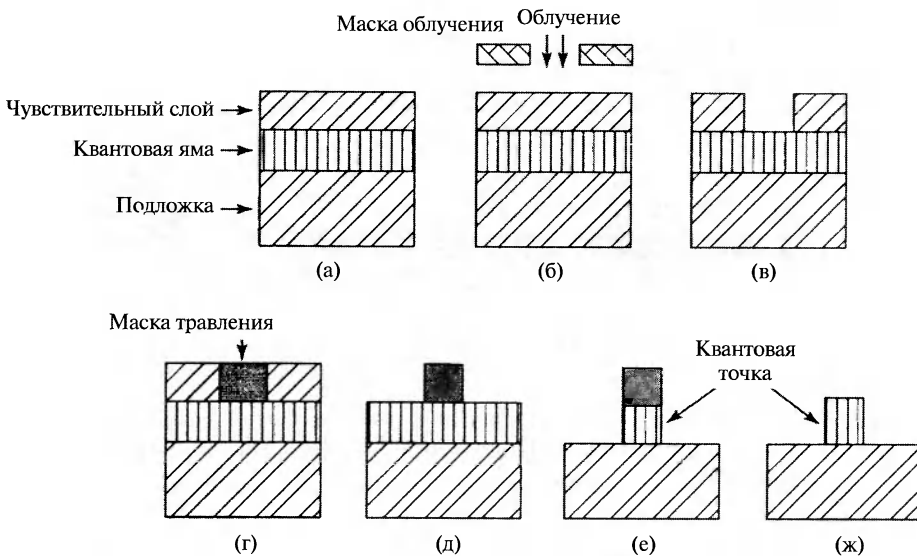


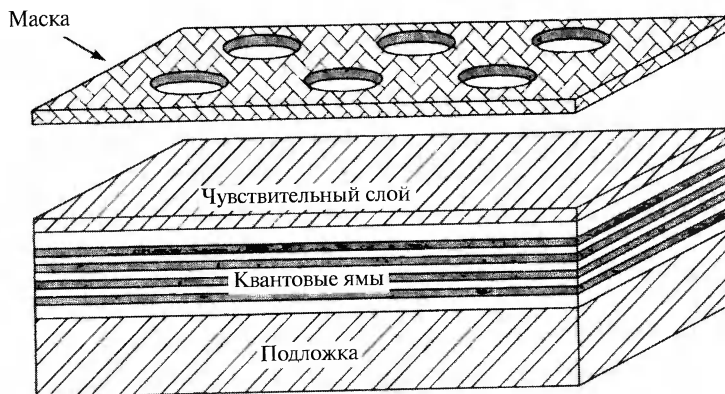
Рис. 9.3. а) – Квантовая яма из арсенида галлия на подложке; б) – квантовая проволока и квантовая точка, полученные методом литографии.



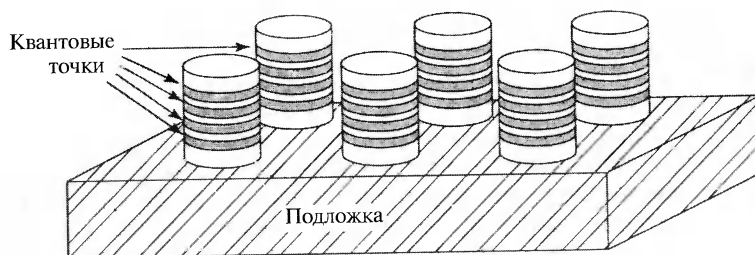


**Рис. 9.4.** Этапы формирования квантовой проволоки или точки методом электронно-лучевой литографии: а) — изначальная покрытая защитным слоем квантовая яма на подложке; б) — облучение образца через маску; в) — конфигурация после растворения проявителем облученной части радиационно-чувствительного защитного слоя; г) — формирование маски для последующего травления; д) — состояние после удаления оставшейся части чувствительного защитного слоя; е) — состояние после стравливания частей материала квантовой ямы; ж) — окончательный вид наноструктуры после удаления маски травления.

тронным пучком, попадающим на поверхность только в требуемых местах. Облучение химически модифицирует незащищенные от него части чувствительного слоя таким образом, что вещество этого слоя становится растворимым в специально подобранном проявителе. Таким образом, третья стадия процесса (рис. 9.4в) состоит в удалении облученных участков слоя с помощью химического травления. Четвертая стадия (рис. 9.4г) заключается в нанесении маски для травления в образовавшиеся на предыдущем этапе углубления в чувствительном слое. На пятой стадии (рис. 9.4д) удаляется оставшаяся часть этого слоя. На шестой стадии (рис. 9.4е) химическим травлением удаляются не закрытые маской участки слоя, составлявшего изначально квантовую яму, и остается квантовая структура, покрытая маской для травления. И наконец, если это необходимо, удаляется маска травления и остается требуемая квантовая структура (рис. 9.4ж), которая может быть квантовой точкой или проволокой, показанной на рис. 9.3б. В Главе 1 упоминалась электронно-лучевая литография, в которой для облучения используется пучок электронов. В других типах литографии могут использоваться пучки нейтральных атомов (например, Li, Na, K, Rb, Cs), пучки ионов (например, Ga<sup>+</sup>) или электромагнитное излучение



**Рис. 9.5.** Четырехслойная конструкция из квантовых ям на подложке, покрытая чувствительным слоем. Сверху показана маска для облучения при литографии.



**Рис. 9.6.** Массив квантовых точек, полученный с помощью литографии из первоначальной конфигурации, показанной на рис. 9.5. 24 квантовые точки расположены в шести столбиках по четыре штуки в каждом.

видимого, ультрафиолетового или рентгеновского диапазона. При использовании лазерного излучения с помощью удвоения и учетверения частоты удается достичь длин волн, удобных для формирования квантовых точек (например,  $\lambda \sim 150$  нм). При лазерном облучении можно использовать фотохимическое травление.

С помощью литографии можно получать и более сложные квантовые структуры, чем представленные на рис. 9.36 квантовые проволоки и квантовые точки. Например, можно начать с многослойной структуры квантовых ям, показанной на рис. 9.5, покрыть ее чувствительным слоем и облучить через маску с шестью круглыми отверстиями, изображенную на рисунке сверху. После серии процедур, показанных на рис. 9.4, получится структура из 24 квантовых точек, расположенных в 6 столбиках (см. рис. 9.6). В каждом из них друг на друга уложены 4 квантовые точки. В качестве примера преимуществ изготовления массивов квантовых точек приведем такой экспериментальный результат: интенсивность фотолюминесценции массива квантовых точек, спектр которой показан на рис. 9.7, более чем в 100 раз выше, чем для первоначальной многослойной структуры квантовых

ям. Принципы, лежащие в основе фотолюминесценции, изложены в параграфе 8.3.1. Основной пик в спектре на рис. 9.7 относится к локализованным экситонам, как объяснено в параграфе 9.4. Увеличение интенсивности, показанное на рисунке, получено на образце, первоначально состоявшем из 15 периодов сверхрешетки из чередующихся слоев Si и  $\text{Si}_{0,7}\text{Ge}_{0,3}$  трех-нанометровой толщины. Затем они были обработаны так, чтобы сформировались массивы квантовых точек, уложенных в столбики высотой 300 нм и диаметром 60 нм, находящиеся на расстоянии 200 нм друг от друга.

### 9.3. Эффекты, обусловленные размерами и размерностью нанобъектов

#### 9.3.1. Размерные эффекты

После изложения способов создания наноструктур стоит рассказать о влиянии размеров на различные параметры таких систем. Взяв в качестве типичного материала GaAs – полупроводник типа  $A^{III}B^V$ , найдем в Таблице В.1 его параметр решетки  $a$ , который составляет 0,565 нм, и получим объем элементарной ячейки  $0,565^3 = 0,180 \text{ нм}^3$ . Элементарная ячейка содержит четыре атома галлия и четыре атома мышьяка. Каждый тип атомов образует свою ГЦК подрешетку, показанную на рис. 2.3, а эти подрешетки сдвинуты одна относительно другой на вектор  $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$  по диагонали куба, как показано на рис. 2.8. В такой структуре каждый атом галлия находится в центре тетраэдра из атомов мышьяка, что соответствует конфигурации  $\text{GaAs}_4$ , а каждый атом мышьяка – в центре соответствующей конфигурации  $\text{AsGa}_4$ . Решетка содержит около 22 атомов на кубический нанометр, а квантовая точка кубической формы со стороной 10 нм состоит из  $5,56 \cdot 10^3$  элементарных ячеек.

Для ответа на возникающий вопрос о количестве атомов, находящихся на поверхности частицы, удобно пользоваться следующей формулой для кубической частицы со структурой цинковой обманки, присутствующей GaAs. Если взять элементарную ячейку в виде, показанном

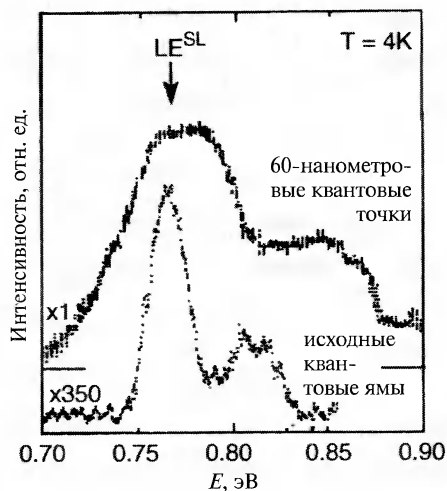


Рис. 9.7. Спектр фотолюминесценции массива квантовых точек диаметром 60 нм, полученных с помощью литографии, в сравнении с первоначальным спектром многослойной структуры квантовых ям. Выраженный пик на 0,7654 эВ возникает из-за локализованных экситонов (LE) в сверхрешетке (SL). Спектры снимались при температуре 4 К.

на рис. 2.6, а наноструктуру представить состоящей из  $n^3$  таких ячеек, то можно показать, что число атомов на поверхности  $N_S$ , полное число атомов  $N_T$  и сторона куба  $d$  записываются как

$$N_S = 12n^2 \quad (9.1)$$

$$N_T = 8n^3 + 6n^2 + 3n \quad (9.2)$$

$$d = na = 0.565n, \quad (9.3)$$

где  $a = 0,565$  нм – постоянная решетки GaAs. Постоянные решеток других полупроводников со структурой цинковой обманки также можно найти в Таблице В.1. В Таблице 9.1 приведены значения  $N_S$ ,  $N_T$ ,  $d$  и доли атомов на поверхности  $N_S/N_T$  для разных  $n$ . Большой процент атомов, находящихся на поверхности при малых  $n$ , является одним из принципиально важных факторов, приводящих к различию свойств наноструктур и объемных материалов. Легко составить аналогичную таблицу для цилиндрических квантовых структур, типа показанных на рис. 9.2 и 9.6.

Сравнивая Таблицу 9.1, относящуюся к кубическим наночастицам со структурой алмаза, с Таблицей 2.1, относящейся к ГЦК наночастицам приблизительно сферической формы, можно увидеть, что качественно результаты не отличаются. Из такого сопоставления следует, что у ГЦК наночастиц доля атомов на поверхности, при том же их полном количестве в частице, больше. Это – ожидаемый результат, так как при вышеприведенном способе вычислений в качестве поверхностных учитывается только один из двух типов атомов в структуре арсенида галлия.

**Таблица 9.1.** Количество атомов на поверхности  $N_S$ , в объеме  $N_V$  и процент  $N_S/N_V$  атомов на поверхности кубической наночастицы со структурой алмаза

$n$	Размер $na$ (нм)*	Полное кол-во атомов	Кол-во атомов на поверхности	Процент атомов на поверхности
2	1,13	94	48	51,1
3	1,70	279	108	38,7
4	2,26	620	192	31,0
5	2,83	1165	300	25,8
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 ( $a = 0,565$  нм)

Движение носителей заряда в проводниках и полупроводниках под действием приложенного электрического поля иногда прерывается рассеянием на фонах или примесях. Электрон или дырка, движущиеся с дрейфовой скоростью  $v$ , претерпевают рассеяние в среднем каждые  $\tau$  секунд, и на расстояние  $l$ ,



называемое средней длиной свободного пробега. Эти величины связаны выражением

$$l = v\tau \quad (9.4)$$

Это называется внутризонным рассеянием, так как носитель заряда остается в результате рассеяния в той же зоне, например, в валентной в случае дырок. Средняя длина свободного пробега в металлах сильно зависит от содержания примесей, и в обычных металлах ее типичное значение лежит в диапазоне единиц-десятков нанометров. В очень чистых образцах она, конечно, будет намного больше. Сопротивление поликристаллического проводника или полупроводника, состоящего из микрокристаллов с размерами, намного большими длины свободного пробега, похоже на сопротивление сети соединенных между собой резисторов, но когда размеры микрокристаллов приближаются или становятся меньше длины свободного пробега, сопротивление преимущественно определяется рассеянием на границах зерен. Распространены оба типа металлических наноструктур.

Различные типы дефектов решетки могут прервать поступательное движение электрона проводимости и ограничить таким образом длину свободного пробега. Примерами нуль-мерных дефектов могут служить отсутствующие атомы, или вакансии, и дополнительные атомы, расположенные между обычными положениями в решетке, называемые междоузельными. Пара дефектов вакансия-междоузелье называется дефектом Френкеля. Краевая дислокация является примером одномерного дефекта, который можно представить как край лишней полуплоскости атомов в решетке. Распространенные двумерные дефекты – это границы зерен, двойников, дефекты упаковки, свободные поверхности. Пустое пространство, называемое порой, кластер вакансий, зародыш другой фазы, микротрещина могут служить примерами трехмерных дефектов. Все эти дефекты могут вызывать рассеяние электронов и, следовательно, лимитировать электропроводность. Некоторые наноструктуры слишком малы для того, чтобы у них присутствовали внутренние дефекты.

Еще один размерный эффект возникает из-за легирования полупроводников. Для обычных концентраций доноров от  $10^{14}$  до  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  в квантовой точке размером 100 нм в среднем будет от  $10^{-1}$  до  $10^3$  электронов проводимости. Нижний предел в  $10^{-1}$  электронов на точку означает, что лишь в одной квантовой точке из десяти будут находиться такие электроны. Еще меньшие квантовые точки со стороной куба 10 нм будут иметь один электрон в среднем при концентрациях примеси  $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ , а для концентрации  $10^{14}$   $\text{см}^{-3}$  присутствие электрона будет очень маловероятным. Аналогичный анализ можно провести для квантовых проволок и квантовых ям, результаты которого представлены в Таблице 9.2. Из нее видно, что такие квантовые структуры обычно характеризуются очень малыми значениями концентрации электронов, которые могли бы участвовать в переносе тока. Это приводит к явлениям одноэлектронного туннелирования и кулоновской блокады, обсуждаемым далее.

**Таблица 9.2.** Содержание электронов проводимости в меньших (слева) и больших (справа) квантовых структурах с концентрацией доноров  $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ 

Квантовая структура	Размер	Количество электронов	Размер	Количество электронов
Объемный материал	–	$10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$	–	$10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$
Квантовая яма	толщина 10 нм	$1 - 10^4 \text{ мкм}^{-2}$	толщина 100 нм	$10 - 10^5 \text{ мкм}^{-2}$
Квантовая проволока	сечение $10 \times 10$ нм	$10^{-2} - 10^2 \text{ мкм}^{-1}$	сечение $100 \times 100$ нм	$1 - 10^4 \text{ мкм}^{-1}$
Квантовая точка	сторона 10 нм	$10^{-4} - 1$	сторона 100 нм	$10^{-1} - 10^3$

### 9.3.2. Размерность объекта и электроны проводимости

Мы привыкли изучать трехмерные электронные системы макроскопических размеров. В этом случае электроны проводимости делокализованы и свободно движутся по всей проводящей среде, такой как медная проволока. Ясно, что все размеры проволоки много больше расстояний между атомами. При уменьшении одного или нескольких размеров медного образца до величин, всего лишь в несколько раз превышающих расстояния между атомами, положение дел кардинально меняется: делокализация становится невозможной, и электроны остаются локализованными. Рассмотрим, например, плоский лист меди длиной 10 см, шириной 10 см и толщиной 3,6 нм, которая соответствует 10 элементарным ячейкам. 20% атомов в таком листе находятся в элементарных ячейках, расположенных на поверхности. Электроны проводимости будут делокализованы в плоскости листа, но будут локализованы по меньшему измерению. Такой объект называется квантовой ямой. Квантовая проволока – это структура типа медного провода – длинная в одном направлении, но с диаметром, составляющим нанометры. Электроны делокализованы и свободно движутся вдоль проволоки, но оказываются локализованными в поперечных направлениях. И, наконец, в квантовой точке, которая может выглядеть как крошечный куб, короткий цилиндр или шар с размерами в несколько нанометров, электроны локализованы по всем трем пространственным направлениям, так что делокализации вообще не происходит. Итоговая информация обо всех этих случаях представлена на рис. 9.1 и 9.2, а также в Таблице 9.3.

**Таблица 9.3.** Размерности локализации и делокализации в квантовых структурах

Квантовая структура	Размерности делокализации	Размерности локализации
Объемный проводник	$3(x, y, z)$	0
Квантовая яма	$2(x, y)$	$1(z)$
Квантовая проволока	$1(z)$	$2(x, y)$
Квантовая точка	0	$3(x, y, z)$

### 9.3.3. Ферми-газ и плотность состояний

Многие свойства хороших проводников электричества объясняются в модели, в которой валентные электроны в металле отделяются от своих атомов и стано-



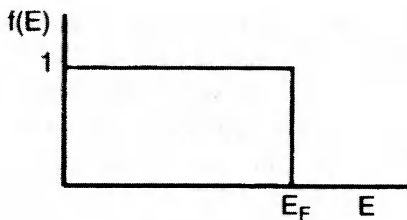
вятся делокализованными электронами проводимости, способными свободно передвигаться по остову из положительных ионов, таких как  $\text{Na}^+$  или  $\text{Ag}^+$ . В среднем между соударениями они проходят расстояние  $l$ , называемое длиной свободного пробега, как уже упоминалось в параграфе 9.3.1. Из-за способности двигаться в металле почти без помех такие электроны ведут себя как газ, называемый Ферми-газом. Их кинетическая энергия равна  $E = mv^2/2 = p^2/2m$ , где  $m$  – масса электрона,  $v$  – его скорость, а  $p = mv$  – импульс. Такая модель хорошо объясняет закон Ома, согласно которому напряжение  $V$  и ток  $I$  пропорциональны друг другу с коэффициентом  $R$ , называемым сопротивлением, то есть  $V = IR$ .

В квантовомеханическом описании проекция  $p_x$  импульса электрона на направление  $x$  составляет  $p_x = \hbar k_x$ , где  $\hbar = h/2\pi$  – универсальная константа природы, называемая постоянной Планка, а  $k_x$  – проекция волнового вектора  $\mathbf{k}$  на направление  $x$ . Каждый электрон обладает уникальными значениями  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ . В параграфе 2.2.2. показано, что значения  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  различных электронов образуют решетку в  $k$ -пространстве, называемом также обратным пространством. При температуре, равной абсолютному нулю, электроны Ферми-газа занимают все узлы решетки в обращенном пространстве вплоть до расстояния  $k_F$  от начального значения  $k = 0$ , что соответствует значению энергии, называемому энергией Ферми  $E_F$ , и равному

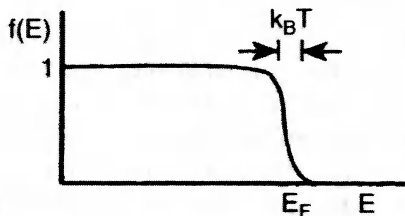
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (9.5)$$

В предположении, что образец имеет форму куба со стороной  $L$ , его объем в обычном координатном пространстве составляет  $V = L^3$ . Расстояние между двумя соседними электронами в  $k$ -пространстве составляет  $2\pi/L$ , и при абсолютном нуле все электроны проводимости в нем равноудалены друг от друга, располагаясь внутри сферы радиусом  $k_F$  и объемом  $4\pi k_F^3/3$ , как объяснялось в параграфе 2.2.2. Эта ситуация с постоянной плотностью электронов в  $k$ -пространстве при температуре 0 К отражена на рис. 9.8а. На рис. 9.8б можно увидеть отклонения от равномерной плотности, возникающие около энергии Ферми при более высоких температурах.

Количество электронов проводимости с заданной энергией зависит от величины этой энергии, а также от размерности пространства. Это происходит из-за того, что в одном измерении область, в которой находятся электроны, имеет вид отрезка длиной  $2k_F$ , в двух измерениях – круга площадью  $\pi k_F^2$ , а в трех измерениях – шара объемом  $4\pi k_F^3/3$ . Эти выражения приведены в третьем столбце Таблицы А.1 Приложения А. Если разделить объемы этих областей на объем элементарной ячейки в  $k$ -пространстве, приведенный во втором столбце той же таблицы, и использовать выражение (9.5) для исключения  $k_F$  из формулы, можно получить зависимость количества электронов  $N$  с энергией  $E$ , приведенную в первом столбце Таблицы 9.4 и изображенную на рис. 9.9. Наклоны кривых  $N(E)$ , показанных на рис. 9.9, дают плотность состояний  $D(E)$ , более строго определяемую как производная  $D(E) = dN/dE$ . Это означает, что количество электронов  $dN$

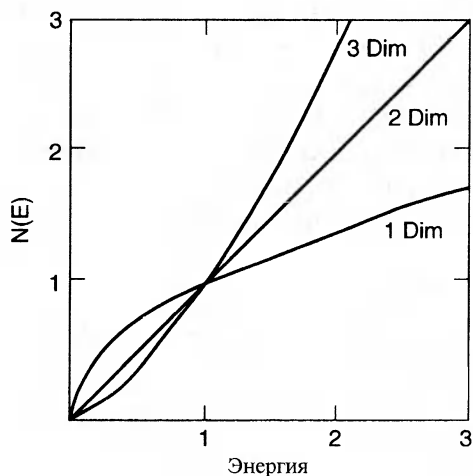


(а)



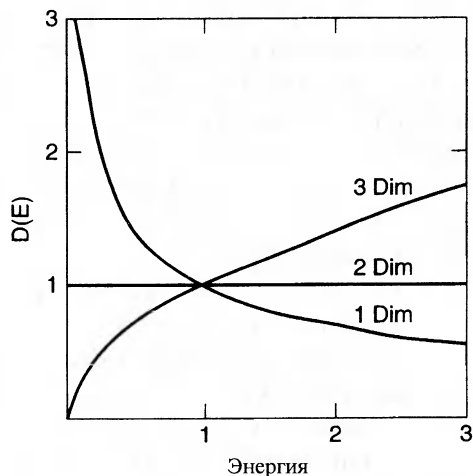
(б)

**Рис. 9.8.** Функция распределения Ферми-Дирака  $f(E)$ , обладающая постоянной плотностью заселенности состояний в  $k$ -пространстве, показанна при  $T = 0$  (а) и  $0 < T \ll TF$  (б).



**Рис. 9.9.** Зависимость количества электронов проводимости  $N(E)$  от энергии  $E$  в случаях делокализации по одному (квантовые проволоки), двум (квантовые ямы) и трем измерениям (объемный материал).

с энергиями  $E$ , лежащими в узком интервале  $dE = E_2 - E_1$ , пропорционально плотности состояний при данном значении энергии. Получающиеся при разных значениях размерности объекта формулы для  $D(E)$  приведены в среднем столбце Таблицы 9.4, а соответствующие графики показаны на рис. 9.10. Видно, что в одномерных объектах плотность состояний уменьшается с ростом энергии, в двумерных — постоянна, а в трехмерных — растет с увеличением энергии. Таким образом, поведение  $D(E)$  в этих трех случаях существенно различается, что очень важно для понимания электрических, тепловых и других свойств металлов и полупроводников. Примеры того, как разные свойства материалов зависят от плотности состояний, приведены в параграфе 9.3.6.



**Рис. 9.10.** Плотность состояний  $D(E) = dN(E)/dE$  как функция энергии  $E$  для электронов проводимости в случаях делокализации по одному (квантовые проволоки), двум (квантовые ямы) и трем измерениям (объемный материал).



**Таблица 9.4.** Количество электронов  $N$  и плотность состояний  $D(E)=dN(E)/dE$  как функция энергии  $E$  для электронов проводимости, делокализованных в одном, двух и трех измерениях

Количество электронов $N$	Плотность состояний $D(E)$	Делокализованные размерности
$N = K_1 E^{1/2}$	$D(E) = 1/2 K_1 E^{-1/2}$	1
$N = K_2 E$	$D(E) = K_2$	2
$N = K_3 E^{3/2}$	$D(E) = 3/2 K_3 E^{1/2}$	3

### 9.3.4. Потенциальные ямы

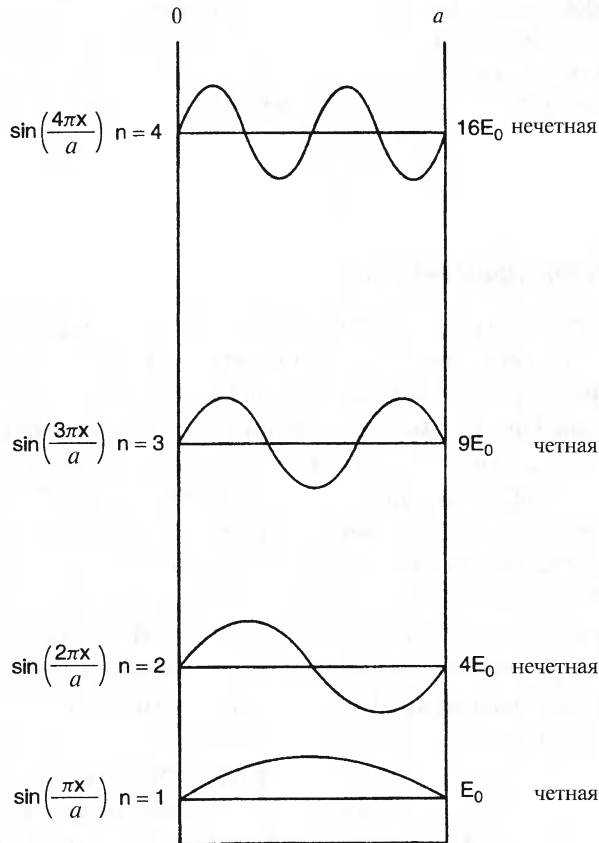
В предыдущем параграфе рассматривалась делокализация электронов проводимости в объемных металлах. Такие электроны назывались свободными, но, возможно, термин «нелокализованные электроны» был бы точнее. Точнее из-за того, что при уменьшении размеров проводника до наномасштабов эти электроны испытывают эффект локализации, то есть их движение лимитируется физическими размерами области, в которой они могут находиться. Влияние электростатических сил становится более выраженным, и электроны ограничиваются потенциальным барьером, который отделяет их от области, в которой они могли бы двигаться свободно. Другими словами, электроны оказываются в потенциальной яме, то есть ограниченной области с отрицательной энергией. Простая модель, наглядно демонстрирующая основные характеристики такой потенциальной ямы, — это прямоугольный колодец с очень крутыми стенками. Прямоугольная яма может быть одномерной, двумерной, трехмерной или иметь еще большее количество измерений. Для простоты будет рассматриваться одномерный случай.

В любом учебнике по квантовой механике показано, что уровни энергии одномерной прямоугольной потенциальной ямы шириной  $a$  с бесконечно высокими стенками задаются уравнением

$$E_n = \left[ \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \right] n^2 = \tag{9.6a}$$

$$= E_0 n^2 \tag{9.6b}$$

где  $E_0 = \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$  — энергия основного состояния, а квантовое число  $n$  принимает значения 1, 2, 3, ... . Эти уровни показаны на рис. 9.11 и заполняются электронами снизу — вверх. Бесконечно глубокая яма имеет бесконечное количество уровней с прогрессивно увеличивающимся расстоянием между ними при увеличении квантового числа  $n$ . Если глубина ямы конечна, то ее уровни  $E_n$  лежат ниже соответствующих уровней бесконечно глубокой ямы, а их количество конечно. На рис. 9.12 показан случай потенциальной ямы с конечной глубиной  $V_0 = 7E_0$ , в которой существует только три уровня. Независимо от глубины ямы в ней имеется по крайней мере одно связанное состояние  $E_1$ . Электроны, находящиеся в связанных состояниях в одномерной потенциальной яме, характеризуются волновой функцией  $\psi_n(x)$ . Вероятность его обнаружения в заданной точке  $x$  вычисляется как квадрат волновой функции  $|\psi_n(x)|^2$ , где  $n$  — квантовое число,



**Рис. 9.11.** Изображение волновых функций для четырех нижних уровней энергии ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) одномерной прямоугольной ямы с бесконечно высокими стенками. Для каждой функции слева приведено уравнение, а справа — ее четность.

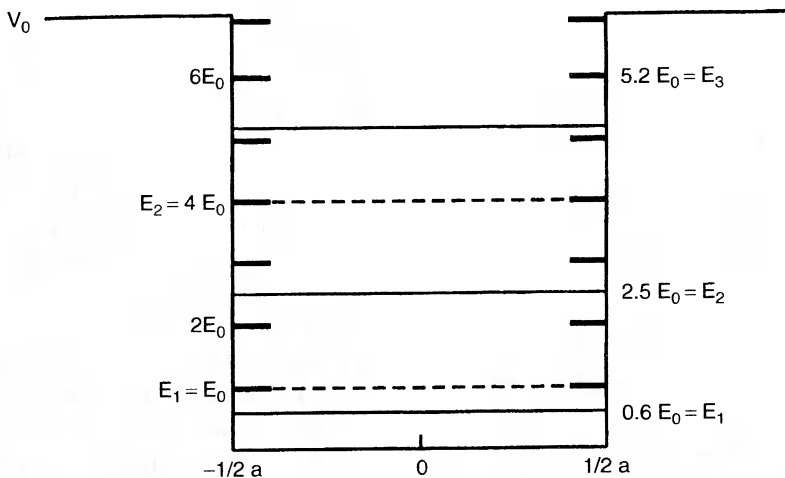
соответствующее состоянию, в котором находится электрон. В одномерной прямоугольной яме чередуются четные и нечетные волновые функции  $\psi_n(x)$ . Для ямы бесконечной глубины ненормированные волновые функции имеют вид

$$\psi_n = \sin(n\pi x/a) \quad n = 1, 3, 5, K \quad \text{четные функции} \quad (9.7)$$

$$\psi_n = \sin(n\pi x/a) \quad n = 2, 4, 6, K \quad \text{нечетные функции} \quad (9.8)$$

Эти волновые функции показаны на рис. 9.11. Четность волновой функции определяется следующим образом: если  $\psi_n(x + a/2) = \psi_n(-x + a/2)$  функция называется четной, а если  $\psi_n(x + a/2) = -\psi_n(-x + a/2)$  — нечетной.

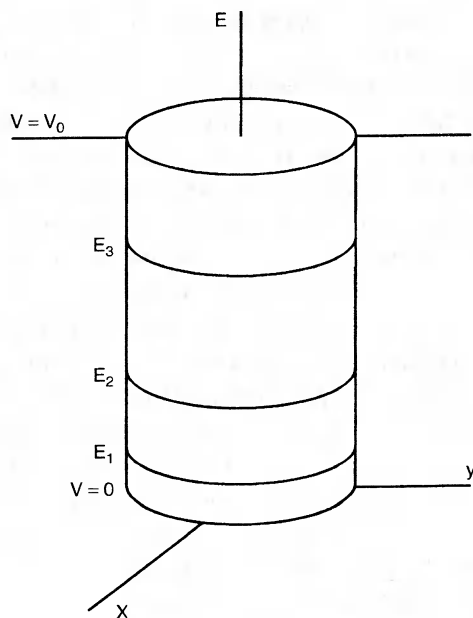
Другой важной разновидностью являются потенциальные ямы криволинейного поперечного сечения. Для двумерной ямы круглого сечения с радиусом  $a$  и потенциалом, заданным в виде  $V = 0$  при  $0 \leq \rho \leq a$  и  $V = V_0$  снаружи этой области, где  $\rho = (x^2 + y^2)^{1/2}$  и  $\text{tg } \varphi = x/y$  — полярные координаты. Конкретная конечная



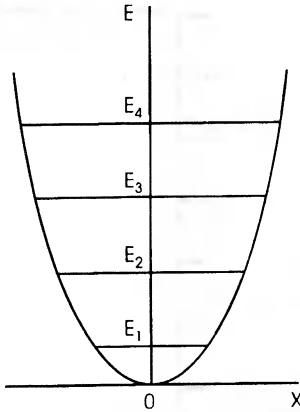
**Рис. 9.12.** Схема уровней одномерной прямоугольной ямы, на которой показаны уровни ямы с бесконечно высокими стенками (слева, пунктирные линии) и лежащие ниже уровни ямы с конечными стенками (справа, сплошные линии).

яма, показанная на рис. 9.13, имеет только три уровня с энергиями  $E_1, E_2, E_3$ . Существует и трехмерный аналог рассмотренной выше ямы, для которого потенциал равен нулю при значениях радиальной координаты  $0 \ll r \ll a$  и  $V_0$  — снаружи, где  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ . Еще один часто используемый потенциал —  $V(x) = 1/2kx^2$ ,  $V(\rho) = 1/2k\rho^2$  и  $V(r) = 1/2kr^2$  для параболической потенциальной ямы в одно- дву- и трехмерном случае соответственно. На рис. 9.14 показана схема такой потенциальной ямы в одномерном случае.

Другой характеристикой заданного энергетического уровня  $E_n$  является число электронов, которые могут на нем находиться одновременно. Оно зависит от количества различных комбинаций квантовых чисел, соответствующих этому уровню энергии. Из уравнения (9.6) видно, что для одномерной прямоугольной ямы каждому уровню энергии соответствует только одно значение квантового числа  $n$ . Электрон также имеет спиновое квантовое число



**Рис. 9.13.** Схема двумерной конечной потенциальной ямы цилиндрической геометрии с тремя уровнями.



**Рис. 9.14.** Схема одномерной ямы с параболическим потенциалом и четыре ее наименьших уровня энергии.

рождение всех уровней одномерной прямоугольной ямы равно двум.

$m_s$ , принимающее только одно из двух значений,  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ . Для одномерной прямоугольной ямы оба спиновых состояния обладают одинаковой энергией. В соответствии с принципом запрета Паули, никакие два электрона в системе не могут иметь один и тот же набор квантовых чисел, так что на каждом уровне энергии  $E_n$  одномерной прямоугольной потенциальной ямы могут находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Количество наборов квантовых чисел, соответствующих каждому уровню энергии, называется его вырождением, так что вы-

### 9.3.5. Частичная локализация

В предыдущем параграфе рассматривалась локализация электронов в объектах разной размерности и было установлено, что это всегда приводит к качественно похожим наборам дискретных энергий. Это верно для широкого класса потенциальных ям безотносительно к их форме и количеству измерений. В параграфе 9.3.3 также было показано, что модель Ферми-газа для электронов, делокализованных вдоль разного количества измерений, приводит к существенно отличающимся друг от друга результатам. Это означает, что многие электронные и другие свойства металлов и полупроводников радикально изменяются при переходе от трехмерных к малоразмерным структурам. Некоторые интересные с практической точки зрения наноструктуры обладают свойствами локализации электронов в одном или двух измерениях и одновременной их делокализации в двух или одном оставшемся. Интересно рассмотреть, как сосуществуют эти два радикально отличных типа поведения электронов.

В трехмерной сфере Ферми энергия электронов может непрерывно изменяться от  $E = 0$  до  $E = E_F$  на поверхности Ферми. При наличии локализации по одному или двум измерениям электроны проводимости в ограниченных направлениях распределяются по соответствующим уровням потенциальных ям, лежащим ниже уровня Ферми, с учетом их вырождения  $d_i$ , и на каждом таком уровне в делокализуемых направлениях они заполняют уровни энергии Ферми-газа в  $k$ -пространстве. В Таблице 9.5 приведены выражения для зависимости количества электронов  $N(E)$  от энергии  $E$  для квантовых точек (полная локализация), квантовых проволок и ям (частичная локализация) и объемного материала (локализации не возникает), а также выражения для плотности состояний  $D(E)$  для



этих четырех случаев. Эти выражения следует суммировать по разным локализованным состояниям  $i$  в квантовых объектах.

**Таблица 9.5.** Количество электронов  $N$  и плотность состояний  $D(E) = dN(E)/dE$  как функция энергии  $E$  для локализованных/делокализованных электронов в квантовых точках, проволоках, ямах и объемном материале

Тип	Количество электронов $N$	Плотность состояний $D(E)$	Размерности	
			Делокализованные	Локализованные
Точка	$N(E) = K_0 \sum d_i \Theta(E - E_{iW})$	$D(E) = K_0 \sum d_i \delta(E - E_{iW})^2$	0	3
Проволока	$N(E) = K_1 \sum d_i (E - E_{iW})^{1/2}$	$D(E) = 1/2 K_1 \sum d_i (E - E_{iW})^{-1/2}$	1	2
Яма	$N(E) = K_2 \sum d_i (E - E_{iW})$	$D(E) = K_2 \sum d_i$	2	1
Объемный	$N(E) = K_3 (E)^{3/2}$	$D(E) = 3/2 K_3 (E)^{1/2}$	3	0

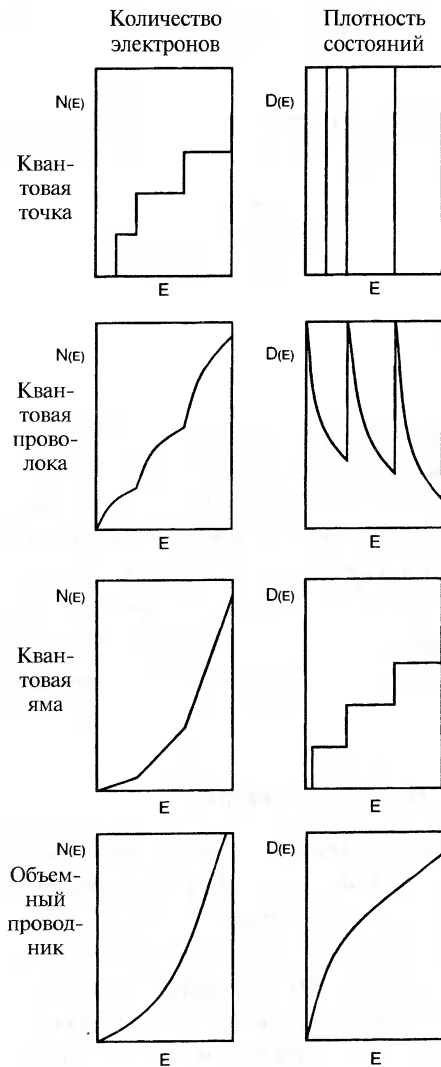
На рис. 9.15 приведены графики зависимостей количества электронов  $N(E)$  и плотности состояний  $D(E)$  от энергии  $E$  для четырех перечисленных в Таблице 9.5 структур. Однако определяющим фактором влияния на различные электронные и иные свойства обладает плотность состояний  $D(E)$ , а она в рассматриваемых случаях трех наноструктур радикально различается. Это означает, что природа размерности и локализации, связанной с конкретной наноструктурой, оказывает явно выраженное влияние на ее свойства. Такое рассмотрение можно использовать для предсказания характеристик наноструктур, а также для идентификации типа структуры по ее свойствам.

### 9.3.6. Свойства, зависящие от плотности состояний

Ранее рассматривалась плотность состояний электронов проводимости  $D(E)$  и было показано, что на нее сильно влияет размерность объекта. Для фононов (квантованных колебаний решетки), также вводится плотность состояний  $D_{PH}(E)$ , зависящая от размерности. Она, как и электронная, также оказывает влияние на некоторые свойства твердых тел, но в основном будет рассматриваться электронная плотность состояний  $D(E)$ . В этом параграфе обсуждаются некоторые свойства твердых тел, зависящие от плотности состояний, и способы ее измерения.

Теплоемкость твердых тел  $C$  – это количество теплоты, которое необходимо передать телу для повышения его температуры на один градус. Основной вклад в теплоемкость вносит энергия, требуемая для возбуждения колебаний решетки, а она зависит от фононной плотности состояний  $D_{PH}(E)$ . В металлах при низких температурах становится существенным и вклад электронной теплоемкости  $C_{el}$ , которая зависит от плотности состояний на поверхности Ферми:  $C_{el} = \pi^2 D(E_F) k_B^2 T / 3$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Магнитная восприимчивость  $\chi = M/H$  является мерой намагниченности  $M$ , или магнитного момента, возникающего под действием магнитного поля  $H$  в единице объема образца. Вклад электронов проводимости в  $\chi$  называется восприимчивостью Паули и задается выражением  $\chi_{el} = \mu_B^2 D(E_F)$ , где  $\mu_B$  – магнетон



**Рис. 9.15.** Количество электронов  $N(E)$  (слева) и плотность состояний  $D(E)$  (справа) в зависимости от энергии для четырех типов квантовых структур в приближении прямоугольных ям и Ферми-газа.

Бора. Величина  $\chi_{el}$  пропорциональна плотности состояний на поверхности Ферми и не зависит от температуры.

При облучении хорошего проводника, например, алюминия быстрыми электронами, энергия которых достаточно для выбивания электрона с некоторого внутреннего уровня атома, оставшийся пустым уровень образует дырку во внутренней зоне. Электрон из зоны проводимости может рекомбинировать с такой дыркой с испусканием кванта излучения. Интенсивность излучения пропорциональна плотности состояний электронов проводимости, так как вероятность захвата дыркой электрона с заданной энергией пропорциональна  $D(E)$ . Таким образом, спектр испускаемого излучения отражает энергетическую зависимость плотности состояний.

Исследования фотоэмиссионных спектров термоэлектрического эффекта, концентрации электронов и дырок в полупроводниках, диэлектрической проницаемости по оптическому поглощению, ядерного магнитного резонанса, эффекта ван Альфвена — де Гааза, энергетической щели в сверхпроводниках, джозефсоновских переходов и туннелирования в сверхпроводниках способны дать взаимодополняющие сведения о плотности состояний, в частности, определить форму кривой плотности состояний  $D(E)$  как на уровне Ферми, так и в более широком диапазоне энергий.

## 9.4. Экситоны

Экситоны, уже обсуждавшиеся ранее в параграфе 2.3.3, — это объекты, широко распространенные в полупроводниках. Когда атом решетки теряет электрон, он приобретает положительный заряд. Такой дефект называется дыркой. Если

дырка остается локализованной на узле решетки, а оторванный электрон не уходит от нее слишком далеко, то он притягивается к положительно заряженной дырке электростатическими силами и может оказаться связанным, образуя экситон Ванье-Мотта, похожий на атом водорода. Сила кулоновского притяжения между двумя зарядами  $Q_e = -e$  и  $Q_h = +e$ , находящимися на расстоянии  $r$ , подчиняется соотношению  $F = ke^2/\epsilon r^2$ , где  $e$  – заряд электрона,  $k$  – универсальная постоянная и  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды. Энергетические уровни экситона составляют серии Ридберга, показанные на рис. 2.20, а его радиус, задаваемый формулой (2.19), равен  $a_{eff} = 0,0529\epsilon/(m^*/m_0)$ ,  $m^*/m_0$  – отношение эффективной массы экситона к массе свободного электрона. Используя диэлектрические постоянные и эффективные массы электронов из Таблицы В.11 и В.8 соответственно, для арсенида галлия получим

$$E = 5,2 \text{ мэВ}; \quad a_{eff} = 10,4 \text{ нм}, \quad (9.10)$$

откуда следует, что радиус экситона сравним с типичными размерами наноструктур.

Радиус экситона можно рассматривать как меру локализации электрона в наночастице. На базе сравнения размеров наночастицы  $d$  с радиусом экситона  $a_{eff}$  можно выделить два режима локализации, а именно: слабую локализацию, когда  $d > a_{eff}$  (но не  $d \gg a_{eff}$ ) и сильную, при которой  $d < a_{eff}$ . При  $d \gg a_{eff}$  локализации не происходит. В условиях слабой локализации экситоны, как и в объемных материалах, могут перемещаться по решетке, а в случае сильной локализации такое движение невозможно. Увеличивающееся при уменьшении размеров наночастицы пространственное перекрытие волновых функций электрона и дырки приводит к усилению их взаимодействия. В результате расстояние между излучательным и безизлучательным энергетическими уровнями экситона увеличивается, что приводит к голубому сдвигу (сдвигу в сторону больших энергий) края оптического поглощения. Это является оптическим признаком локализации. Другим результатом локализации является появление при комнатной температуре связанных с экситонами особенностей на спектрах поглощения, наблюдающихся в объемных образцах лишь при низких температурах. Более подробное обсуждение экситонных спектров можно найти в параграфах 2.3.3 и 8.2.1.

## 9.5. Одноэлектронное туннелирование

Для извлечения какой-либо пользы из обсуждавшихся выше изолированных квантовых точек, проволок и ям необходимо сопряжение их друг с другом, с их окружением или с электродами, способными добавлять или отбирать у них электроны. На рис. 9.16 показана изолированная квантовая точка, или островок, связанная посредством туннелирования с двумя токопроводами: источником электронов и стоком, которые могут обмениваться электронами с внешней

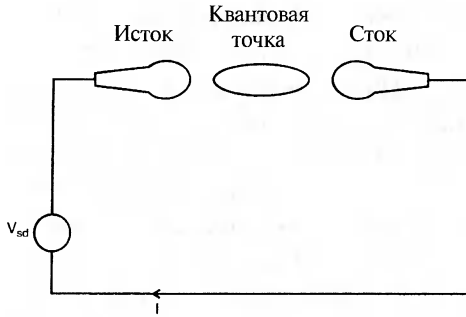


Рис. 9.16. Квантовая точка, подключенная к внешней цепи с помощью двух электродов — истока и стока.

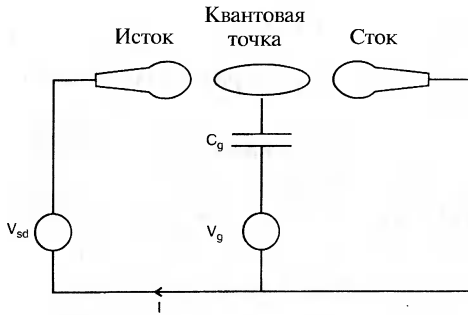


Рис. 9.17. Трехэлектродное управляемое устройство на основе квантовой точки. Подключение к внешней цепи осуществляется с помощью электродов «исток» и «сток», на которые подается напряжение  $V_{sd}$ . Подавая на третий электрод — «затвор», емкостно связанный с квантовой точкой, напряжение  $V_g$ , можно управлять сопротивлением электрически активной области.

цепью. Приложение напряжения  $V_{sd}$  вызывает ток  $I$ . Основной вклад в сопротивление вносит процесс электронного туннелирования с истока на квантовую точку и с точки на сток. На рис. 9.17 показана модифицированная цепь с емкостной связью, подведенной к квантовой точке. Приложение напряжения  $V_g$  к затвору позволяет регулировать сопротивление  $R$  активной области квантовой точки, а, следовательно, влиять на ток  $I$ , текущий между истоком и стоком. Такое устройство работает как управляемый напряжением полевой транзистор. При макроскопических размерах прибора ток непрерывен, а дискретность потока электронов проявляется во флуктуациях тока (дробовом шуме). Интересной особенностью описанного устройства является возможность прохождения электронов по наноструктуре, показанной на рис. 9.17, поштучно, т.е. по одному.

Для описанной наноструктуры типа полевого транзистора размеры квантовой точки лежат в области единиц нанометров, а поперечное сечение подводящих электродов сравнимо с размерами квантовой точки. Для точек в форме диска или сферы радиусом  $r$  емкость выражается следующим образом:

$$C = 8\epsilon_0\epsilon r \quad (\text{диск}) \quad (9.11)$$

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon r \quad (\text{шар}), \quad (9.12)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, а  $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая постоянная вакуума. Для типичного материала подобных наноструктур — GaAs —  $\epsilon$  составляет 13,2, что дает очень малое значение  $C = 1,47 \cdot 10^{-18} r$  Фарад для сферической формы, где  $r$  — радиус в нанометрах. Электростатическая энергия сферической емкости с зарядом  $Q$  при добавлении или отборе электрона изменяется на  $\Delta E \sim eQ/C$ , что соответ-



стствует изменению потенциала на  $\Delta V = \Delta E/Q$

$$\Delta V = e/C \cong 0,109/r \text{ Вольт,} \quad (9.13)$$

где  $r$  выражено в нанометрах. Для наноструктуры радиусом 10 нм это приводит к изменению потенциала на 11 мВ, что легко поддается измерению. Это изменение достаточно велико и для того, чтобы воспрепятствовать туннелированию следующего электрона.

Для наблюдения дискретной природы одноэлектронного переноса заряда на квантовую точку должны быть выполнены два условия. В соответствии с первым, электростатическая энергия квантовой точки в присутствии одного электрона  $e^2/2C$  должна превосходить тепловую энергию  $k_B T$  случайных колебаний атомов. Второе состоит в удовлетворении принципа неопределенности Гейзенберга, который в рассматриваемом случае можно сформулировать следующим образом: произведение энергии конденсатора  $e^2/2C$  и характерного времени его зарядки  $\tau = R_T C$  должно превосходить постоянную Планка

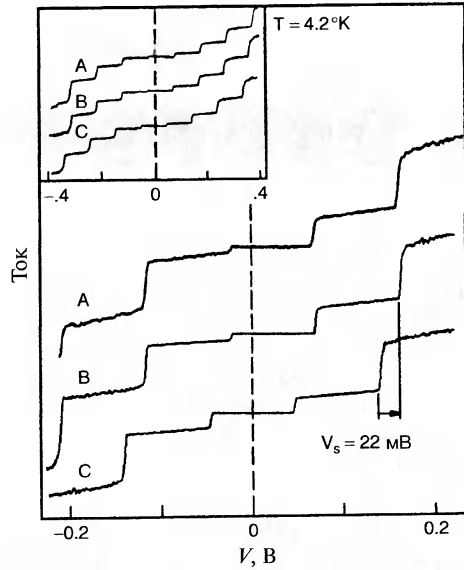
$$\Delta E \Delta t = \left(\frac{e^2}{2C}\right)(R_T C) > h \quad (9.14)$$

где  $R_T$  – туннельное сопротивление потенциального барьера. Эти два условия можно переписать в виде

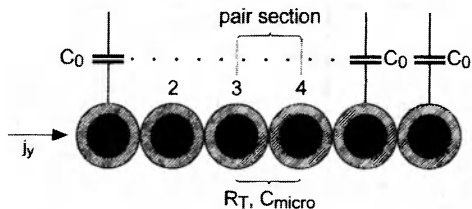
$$\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (9.15a)$$

$$R_T \gg \frac{h}{e^2} \quad (9.15b)$$

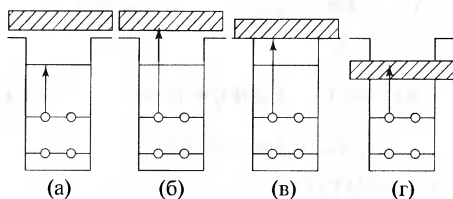
где  $h/e^2 = 25,813 \text{ кОм}$  – характерная величина квантового сопротивления. При выполнении этих условий медленное изменение напряжения вызывает ступенчатый рост тока каждый раз, когда напряжение изменяется на величину, задаваемую уравнением (9.13), как можно наблюдать на приведенной на рис. 9.18 зависимости тока  $I$  от напряжения  $V$ . Этот эффект называется кулоновской блокадой,



**Рис. 9.18.** Кулоновская лестница на вольтамперной характеристике одноэлектронного туннелирования на иридиевую каплю размером 10 нм. Экспериментальная кривая А получена на сканирующем туннельном микроскопе. Кривые В и С отражают теоретические расчеты.



**Рис. 9.19.** Линейная цепочка лиганд-стабилизированных кластеров  $Au_{55}$  с межкластерным сопротивлением  $R_T$ , межкластерной емкостью  $C_{micro}$  и собственной емкостью  $C_0$ . Одноэлектронный туннельный ток плотностью  $j_y$  перетекает по цепочке слева направо, туннелируя с частицы на частицу.



**Рис. 9.20.** Схематическое изображение зонной проводимости (заштрихована) в ИК фотодетекторе на квантовой яме и структуры электронных переходов (вертикальные стрелки) следующих типов: а) — между двумя локализованными состояниями; б) — из локализованного состояния в зону; в) — из связанного в квазисвязанное; г) — из связанного в минишур.

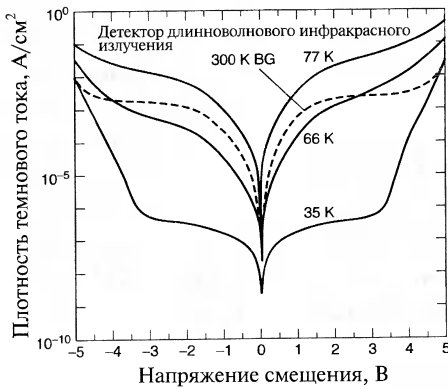
так как после туннелирования фиксированного (для данного напряжения) количества электронов на островок дальнейшее туннелирование электронов блокируется. Ступенчатая структура вольтамперной характеристики, приведенной на рис. 9.18, из-за изменения кулоновской энергии на  $e^2/2C$  называется кулоновской лестницей.

Примером системы, в которой осуществляется одноэлектронное туннелирование, является цепочка лиганд-стабилизированных наночастиц  $Au_{55}$ . Количество атомов золота в этих частицах совпадает с одним из так называемых магических структурных чисел для плотноупакованного ГЦК-кластера, подробно описанных в параграфе 2.3.1. Их форма близка к сфере радиусом 1,4 нм. Кластер из 55 атомов золота покрыт изолирующим слоем, называемым лиганд-оболочкой, толщина которой может меняться и обычно составляет около 0,7 нм. Одноэлектронное туннелирование происходит между двумя соседними лиганд-стабилизированными кластерами, а оболочка выступает в качестве потенциального барьера, через который и происходит такое туннелирование. Эксперименты выполнялись на линейных цепочках таких  $Au_{55}$  кластеров (рис. 9.19). Оказывается, что электрон, попавший в цепочку на одном ее конце, проходит ее солитоноподобным образом. Оценки емкости между частицами дают  $C \cong 10^{-18}$  Ф, а сопротивления между ними —  $R_T \cong 100$  МОм (см. V. Gasparian et al. 2000). В параграфе 6.1.5 описывалось электронное туннелирование вдоль линейной цепочки существенно больших наночастиц золота (размером 500 нм), соединенных органическими молекулами.

## 9.6. Приложения

### 9.6.1. Инфракрасные детекторы

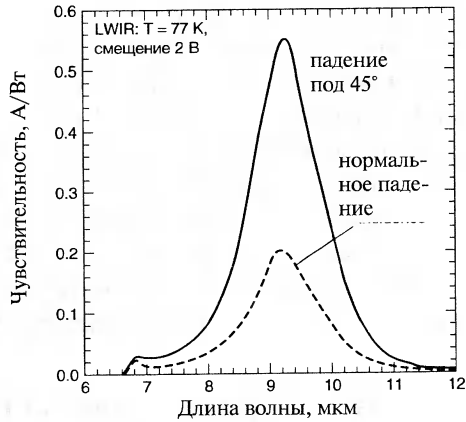
Переходы между энергетическими уровнями квантовых точек, лежащие в инфракрасной области спектра, такие как показаны на рис. 9.12 и 9.13, используются



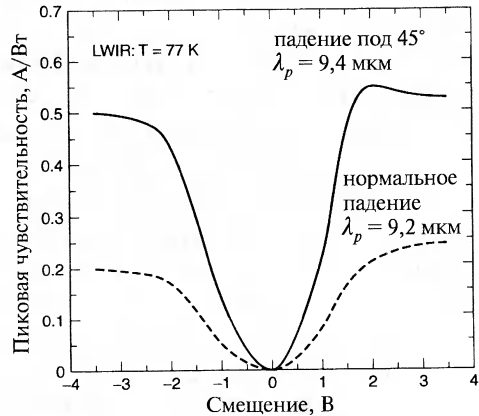
**Рис. 9.21.** Зависимость плотности темнового тока от поданного напряжения для фотодетектора дальнего инфракрасного диапазона на квантовых точках GaAs/AlGaAs, измеренная при трех указанных температурах. Показана также фоновая характеристика при 300 K (BG, пунктирная линия).

в инфракрасных фотодетекторах. Схемы четырех типов таких детекторов изображены на рис. 9.20. Зона проводимости показана в верхней части этих рисунков. Занятые и незанятые локализованные состояния лежат в ямах, а инфракрасные переходы обозначены вертикальными стрелками. Падающее инфракрасное излучение перебрасывает электроны в зону проводимости, а возникающий из-за этого электрический ток является мерой интенсивности инфракрасного излучения. На рис. 9.20а показан переход между двумя связанными состояниями квантовой ямы, а на рис. 9.20б – переход из связанного состояния в континуум. На рис. 9.20в континуум начинается на верхней границе ямы, так что переход совершается между связанным и квазисвязанным состояниями. И, наконец, на рис. 9.20г непрерывная зона лежит ниже верхней границы ямы, так что переход происходит между связанным состоянием и минизоной.

Чувствительность детектора выражается в силе тока (в амперах, А) на один ватт (Вт) падающего излучения. На рис. 9.21 показан график зависимости темновой



**Рис. 9.22.** Зависимость пиковой чувствительности от длины волны при 77 K для напряжения 2 В при нормальном падении света и падении под углом 45°.



**Рис. 9.23.** Зависимость пиковой чувствительности от напряжения смещения при 77 K при нормальном падении света и падении под углом 45°. Указана длина волны  $\lambda_p$  пиковой чувствительности.

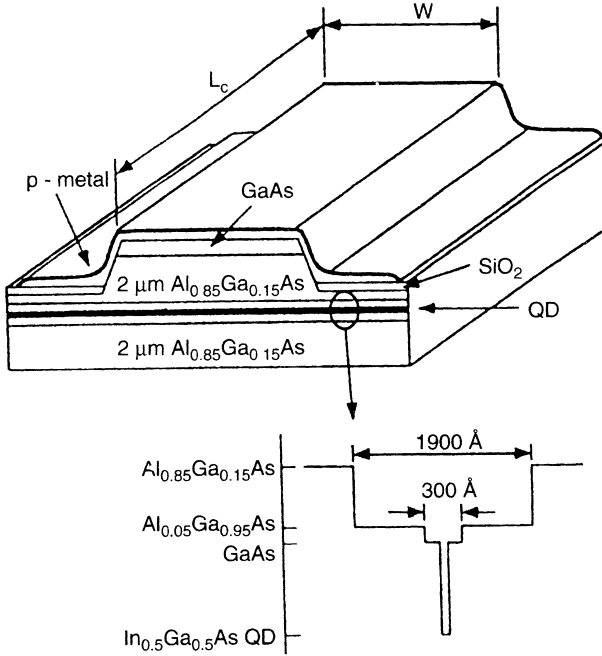
плотности тока от напряжения для GaAs/AlGaAs фотодетектора на переходах «связанное состояние – непрерывная зона», а на рис. 9.22 представлена зависимость чувствительности такого детектора от длины волны для нормального падения и падения под углом  $45^\circ$ . Чувствительность достигает максимума на длине волны 9,4 мкм. На рис. 9.23 показана зависимость этой пиковой чувствительности от приложенного напряжения смещения. Рабочее напряжение смещения в 2 В при получении экспериментальных кривых на рис. 9.22 было выбрано из того, что, как хорошо видно на рис. 9.23, чувствительность при этом напряжении достигает максимума, а, следовательно, слабо зависит от напряжения. Рабочий диапазон длин волн такого детектора находится между 8,5 и 10 мкм.

### 9.6.2. Лазеры на квантовых точках

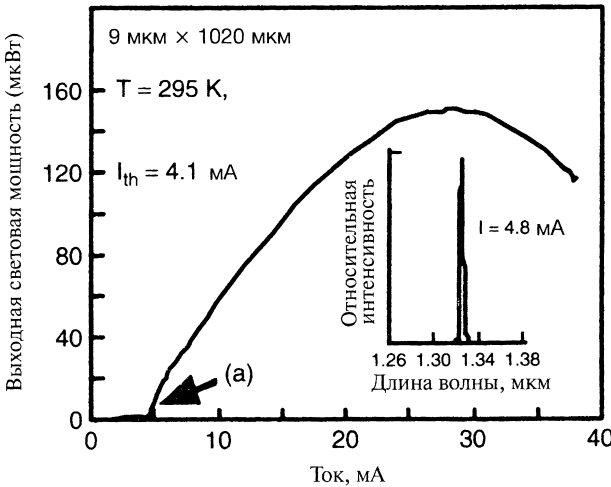
Инфракрасные детекторы, описанные в предыдущем параграфе, основаны на существовании дискретного спектра энергетических уровней квантовых ям, между которыми и происходят индуцируемые инфракрасным излучением переходы. Работа лазера также основана на наличии дискретного спектра уровней, то есть уровней, между которыми могут происходить индуцированные лазерные переходы. Слово лазер (laser) является аббревиатурой от light amplification by stimulated emission, то есть «усиление света при вынужденном излучении». Свет, излучаемый лазером, монохроматичен и когерентен. Сконструировано множество наномасштабных лазеров на квантовых ямах и квантовых проволоках. В них электроны проводимости локализованы на дискретных энергетических уровнях в одном или двух измерениях соответственно. Гибридные лазеры основаны на «точках в яме», например, квантовых точках InAs, находящихся в квантовой яме из InGaAs. Другая конструкция использует то, что называется InAs квантовыми штрихами, то есть очень короткими квантовыми проволоками, или, с другой точки зрения, вытянутыми в одном направлении квантовыми точками. Этот параграф посвящен обсуждению лазеров на квантовых точках, в которых локализация имеет место по всем трем измерениям.

Для работы обычного лазера необходимо наличие среды, содержащей атомы с дискретными уровнями энергии, между которыми могли бы происходить лазерные переходы, а также механизма создания инверсной заселенности уровней, при которой на более высокоэнергетичном уровне накапливается большее количество электронов, чем находится на лежащем ниже. В гелий-неоновом лазере активными являются атомы неона в присутствии атомов гелия, в Nd-YAG твердотельном лазере активные атомы – это замещающие атомы неодима (с концентрацией около  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) в кристалле иттрий-алюминиевого граната. В описываемом ниже лазере квантовые точки играют роль активных атомов.

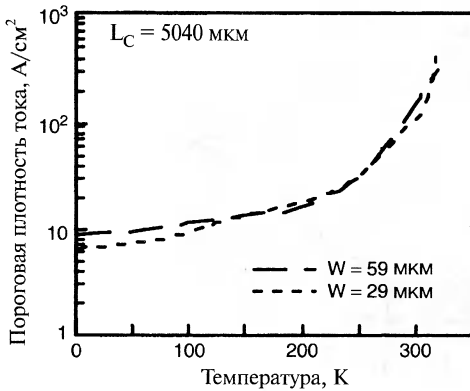
На рис. 9.24 показана схема конструкции лазера на квантовых точках на основе диода, выращенного на не показанной на рисунке подложке из GaAs n-типа. Верхний металлический слой контактирует с лежащим под ним слоем арсенида галлия. Между этим верхним контактом и не показанной снизу подложкой



**Рис. 9.24.** Схематическое изображение лазера на квантовых точках в ближнем ИК диапазоне. Врезка снизу показывает детали структуры области 190-нанометрового волновода, находящегося между слоями  $\text{Al}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{As}$  и содержащего 12 монослоев  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  квантовых точек (обозначенных QD), генерирующих лазерное излучение.



**Рис. 9.25.** Зависимость выходной мощности в ближнем ИК диапазоне от тока для лазера на квантовых точках, показанного на рис. 9.24, в режиме непрерывной генерации и излучения через боковую грань при комнатной температуре.



**Рис. 9.26.** Зависимость критической плотности тока от температуры для лазера на квантовых точках, показанного на рис. 9.24, в импульсном режиме излучения через боковую грань.

(> 95 %) слоем из  $ZnSe/MgF_2$ , возвращающим большую часть излучения для усиления вынужденной генерации. Свет покидает лазер через боковые стороны структуры.

Зависимость выходной мощности лазера от протекающего тока в непрерывном режиме излучения при комнатной температуре показана на рис. 9.25 (для образца размерами  $L_C = 1,02$  мм и  $W = 9$  мкм). При силе тока немного выше порогового значения 4,1 мА, отмеченного на рисунке стрелкой (а), излучение лежит в ближней ИК области на длине волны 1,32 мкм, что показано на врезке. Пороговая плотность тока резко возрастает при температурах выше 200 К, что показано на рис. 9.26 для импульсного режима.

## 9.7. Сверхпроводимость

Некоторые свойства сверхпроводников аналогичны свойствам квантовых точек, проволок и ям. Это происходит, в частности, из-за того, что масштаб их характерных длин  $\lambda$  и  $\xi$ , перечисленных в Таблице 9.6, лежит в нанометровой области. В этой таблице также приведены значения критической температуры  $T_C$ , ниже которой материал переходит в сверхпроводящее состояние, то есть его электрическое сопротивление становится равным нулю. Большинство перечисленных в таблице значений  $\lambda$  и  $\xi$  лежит в области 200 нм и менее, а некоторые составляют и менее 6 нм. Глубина проникновения  $\lambda$  — это расстояние, на которое внешнее магнитное поле  $B_{app}$  может проникать в сверхпроводник I рода. Магнитное поле не проникает в объем сверхпроводника первого рода, а поле большее критического значения  $B_C$  вызывает обратный переход сверхпроводника в нормальное состояние. Сверхпроводимость в материале возникает при образовании связанных элек-

находится пара обкладок толщиной 2 мкм из  $Al_{0,85}Ga_{0,15}As$ , а между ними расположен волновой канал толщиной 190 нм из  $Al_{0,05}Ga_{0,95}As$ . Этот волновод играет роль проводника излучаемого света к выходным окнам на границах структуры. Посредине волновода (темная горизонтальная полоса на рисунке, помеченная QD) находится слой GaAs толщиной 30 нм, в котором лежат 12 монослоев квантовых точек из  $In_{0,5}Ga_{0,5}As$  с концентрацией  $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . На нижней врезке к рисунку более подробно показана структура волновода. Длина  $L_C$  и ширина  $W$  может меняться от образца к образцу в диапазоне от 1 до 5 мм, а  $W$  — от 5 до 60 мкм. Торцы лазера покрыты высокоотражающим

тронных состояний, называемых куперовскими парами, размер которых сравним с длиной когерентности  $\xi$ . Таким образом, эти куперовские пары, являющиеся носителями сверхпроводящего тока, можно рассматривать как наночастицы.

**Таблица 9.6.** Температуры перехода  $T_C$ , длина когерентности  $\xi$  и глубина проникновения  $l$  для некоторых типичных сверхпроводников.

Вещество	Тип сверх-проводимости	$T_C$ (К)	$\xi$ (нм)	$l$ (нм)
Cd	I	0,56	760	110
In	I	3,4	360	40
Pb	I	7,2	82	39
Pb-In сплав	II	7,0	30	150
Nb-N сплав	II	16	5	200
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	II	15	2	200
V <sub>3</sub> Si	II	16	3	60
Nb <sub>3</sub> Ge	II	23	3	90
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	II	19	2,6	240

Для сверхпроводников второго рода существуют два критических значения магнитного поля,  $B_{C1} < B_{C2}$ , и три области в пространстве значений магнитного поля с различным поведением. В малых магнитных полях  $B_{app} < B_{C1}$  материал ведет себя как сверхпроводник первого рода и полностью выталкивает магнитное поле, а в больших магнитных полях  $B_{app} > B_{C2}$  материал возвращается в нормальное состояние. В промежуточных полях  $B_{C1} < B_{app} < B_{C2}$  поле проникает в объем образца в виде трубок магнитного поля, магнитный поток в каждой из которых равен кванту магнитного потока

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Тл} \cdot \text{м}^2 \quad (9.16)$$

У каждого вихря существует внутренняя часть, радиус которой составляет  $\xi$ . Магнитное поле в ней практически постоянно. Во внешней области радиусом  $l$  поле падает с расстоянием от центра вихря. На большом расстоянии поле спадает по экспоненциальному закону  $\exp(-r/l)$ . Длина вихря равна толщине образца, обычно имеющей порядок сантиметров. Вихри, наблюдаемые с торца, образуют двумерную гексагональную решетку, схематически показанную на рис. 9.27. Центры внутренних областей вихрей находятся друг от друга на расстоянии  $d$ , величина которого в поле, близком к  $B_{C1}$ , близка к глубине проникновения  $l$ , а в поле  $B_{C2}$  — к длине когерентности  $\xi$ . Вихри можно рассматривать как магнитный аналог квантовых проволок в том смысле, что они ограничивают один квант магнитного потока в поперечном направлении, но не лимитируют длину. Поперечные размеры внутренней области вихря лежат в нанометровом диапазоне, а длина, как правило, в макроскопическом.

Две области сверхпроводника, разделенные тонким слоем изолирующего материала, образуют джозефсоновский переход. Эффект Джозефсона состоит в том, что электрический ток через переход может течь и в отсутствие электрического

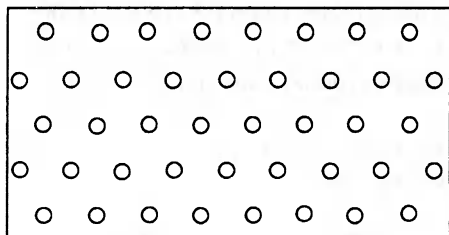


Рис. 9.27. Двумерная гексагональная решетка вихрей.

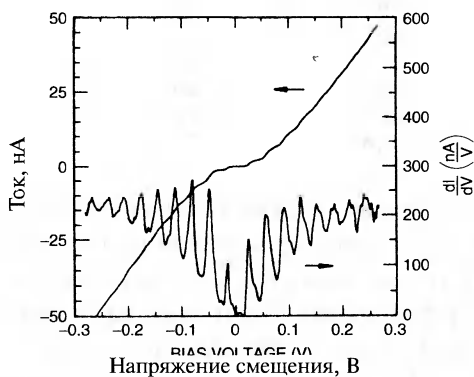


Рис. 9.28. Структура кулоновской лестницы на графике зависимости тока  $I$  и дифференциальной проводимости  $dI/dV$  от напряжения смещения на зернистой свинцовой пленке джозефсоновского перехода. Видно, что первая производная обеспечивает на много лучшее разрешение скачков тока.

и магнитного полей. Емкость сверхмалого джозефсоновского перехода площадью  $0,01 \text{ мкм}^2$  и толщиной  $0,1 \text{ нм}$  можно оценить величиной  $C = \epsilon_0 A/d = 10^{-15} \text{ Ф}$ , а изменение потенциала при туннелировании одного электрона через барьер  $-\Delta V = e/C = 0,16 \text{ мВ}$ , что составляет существенную долю типичных значений напряжения на джозефсоновском переходе. Это может оказаться достаточным для запираания дальнейшего туннелирования электронов через переход, то есть для возникновения кулоновской блокады. На рис. 9.28 показана кулоновская лестница, образующаяся на вольтамперной характеристике джозефсоновского перехода на основе зернистой пленки свинца. Из этого рисунка видно, что особенности лестницы видны гораздо лучше, если рассматривать график производной тока по напряжению, а не самого тока. Такая кулоновская лестница для сверхпроводника аналогична гораздо более выраженной лестнице на рис. 9.18 для одноэлектронного туннелирования на квантовых точках.

## Литература

- M.S. Feld and K. An, «Single Atom Laser», *Sci. Am.* 57 (July 1998).
- D.K. Ferry and S.M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1997.
- V. Gasparian, M. Ortuno, G. Schon and U. Simon, in *Nalwa* (2000), Vol. 2, Chapter 11.
- D. Heitmann and J.P. Kotthaus, «The Spectroscopy of Quantum Dot Arrays», *Phys. Today* 56 (June 1993)
- M. Henini, «Quantum Dot Nanostructures», *Materials Today*, 48 (June 2002)
- L. Jacak, P. Hawrylak and A. Wojs, *Quantum Dots*, Springer, Berlin, 1998
- L.P. Kouwenhoven and P.L. McEuen, «Single Electron Transport Through a Quantum Dot», in *Nanotechnology*, G. Timp ed., Springer, Berlin, 1999, Chapter 13.
- H.S. Nalwa, ed., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 1-5, Academic Press, Boston, 2000.
- G. Park, O.V. Shchekin, S. Csutak, D.L. Huffaker and D.G. Deppe, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3267 (1999)



## ГЛАВА 10.

# САМОСБОРКА И КАТАЛИЗ

### 10.1. Самосборка

#### 10.1.1. Процесс самосборки

Белки — большие молекулы с молекулярными весами, составляющими десятки тысяч, найдены практически во всех клетках и тканях тела и играют для жизни ключевую роль. Они образуются последовательным соединением сотен аминокислот, каждая из которых подводится к месту своего присоединения молекулой транспортной рибонуклеиновой кислоты (РНК) в порядке, предписанном молекулой информационной РНК. По прибытии на место каждая аминокислота легко связывается с предыдущей. Таким образом последовательности аминокислот собираются в полипептидную цепь, которая непрерывно увеличиваясь в длину, в конце этого процесса становится белком. Этот тип самосборки, естественным образом протекающий во всех живых системах, имеет свой аналог в нанонауке. Здесь также используют самопроизвольную организацию малых молекул в большие, строго определенные, стабильные молекулярные комплексы или агрегаты и осаждение атомов или молекул на подложку с последующим самоупорядочением в полезные для разных приложений наноструктуры. Зачастую слабые обратимые взаимодействия между частями молекул позволяют получать равновесные структуры без какого-либо централизованного управления процессом. Процедура автоматически исправляет ошибки, то есть ошибочно или неправильно прикрепленные элементы могут быть заменены во время роста.

Традиционный органический синтез очень больших молекул, называемых макромолекулами, состоит из множества шагов, которые включают в себя разрушение и перестройку сильных ковалентных связей. Конечный результат и производительность в целом контролируются номенклатурой и кинетикой отдельных стадий. Выход такого синтеза обычно невелик, а ошибки не являются быстро распознаваемыми или исправляемыми. В противоположность этому, разнообразные процессы самосборки используют слабые, нековалентные связывающие взаимодействия, например, водородные связи или силы Ван-дер-Ваальса, которые позволяют реакциям идти под термодинамическим контролем с непрерывным исправлением ошибок. Типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а конечный продукт получается в термодинамически равновесном состоянии.

#### 10.1.2. Полупроводниковые островки

Один тип самосборки касается образования полупроводниковых островков, что осуществляется способом, называемым гетероэпитаксией. Он заключается

в осаждении материала, образующего островок на подложке, состоящей из другого материала с близкой структурой и значением параметра решетки. Гетероэпитаксия широко используется как при проведении исследований, так и при промышленном изготовлении многих полупроводниковых устройств, превратившись, по существу, в хорошо развитую технологию. Она включает в себя доставку атомов или молекул к поверхности подложки, где они могут принимать участие в одном из трех процессов: а) адсорбции и диффузии по поверхности с образованием зародыша островка путем соединения с другими адатомами, б) присоединении к существующему островку, в) десорбции с испарением в окружающее пространство. Маленькие островки могут продолжать расти, мигрировать на другое место или испаряться. Существует критический размер, при котором они становятся устойчивыми и больше не испытывают существенного испарения. Таким образом, есть начальная стадия формирования островков, когда их число с добавлением новых порций материала увеличивается. За ней следует вторая, в течение которой количество островков стабилизируется, а существующие растут в размере. Наконец, есть стадия слияния, когда главными событиями являются объединения существующих островков друг с другом с образованием больших кластеров.

Различные стадии могут быть описаны аналитически в терминах скорости изменения  $dn_i/dt$  концентраций индивидуальных адсорбтоатомов  $n_1$ , их пар  $n_2$ , кластеров из трех атомов  $n_3$  и так далее. Примером кинетического уравнения, применимого в начальной стадии (стадии нуклеации) может служить следующее выражение для изолированных атомов (Weinberg et al. 2000)

$$\frac{dn_1}{dt} = (R_{ads} + R_{det} + 2R_1) - (R_{evap} + R_{cap} + 2R'_1) \quad (10.1)$$

где  $R_{ads}$  — скорость адсорбции,  $R_{det}$  — скорость отделения атомов от кластеров больших, чем пары, и  $R_1$  — скорость разрыва пар адатомов. Отрицательные члены соответствуют скорости испарения  $R_{evap}$ , скорости захвата индивидуальных адатомов кластерами  $R_{cap}$  и скорости образования пар адсорбтоатомов  $2R'_1$ . Коэффициент 2 перед  $R_1$  и  $R'_1$  обусловлен участием двух атомов в каждом процессе пары. Аналогичные выражения могут быть написаны для скорости изменения числа пар  $dn_2/dt$ , и т.д. Некоторые из членов для различных скоростей  $R_i$  зависят от количества вещества на поверхности, поэтому уравнение (10.1) применимо, главным образом, в течение стадии нуклеации.

На второй стадии (агрегации) процент изолированных адатомов становится незначительным, и рассмотрение в терминах свободной энергии может обеспечить некоторое понимание процесса формирования островка. Рассмотрим плотность свободной энергии Гиббса  $g_{sur-vac}$  между открытой поверхностью подложки и вакуумом, плотность свободной энергии  $g_{sur-lay}$  между поверхностью и слоями адатомов и плотность свободной энергии  $g_{lay-vac}$  между этими слоями и вакуумом. Они связаны с полной плотностью свободной энергии Гиббса соотношением

$$g = g_{sur-vac}(1 - \epsilon) + (g_{sur-lay} + g_{lay-vac})\epsilon, \quad (10.2)$$

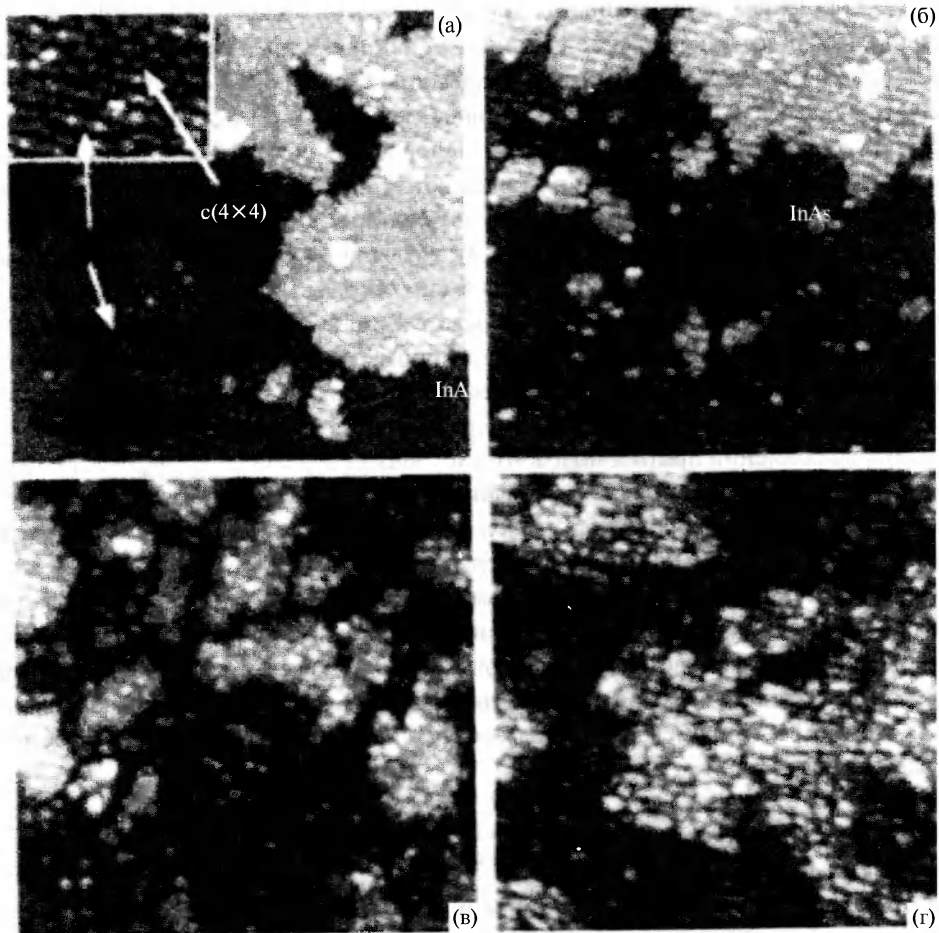
где  $\varepsilon$  — доля закрытой поверхности. При формировании и росте островков относительные вклады этих членов постепенно изменяются, и процесс роста развивается таким образом, чтобы обеспечить минимизацию свободной энергии. Этот подход может использоваться и для определения давления  $P_S = g_{sur-vac} - (g_{sur-lay} + g_{sur-vac})$ , которое возникает из-за различия между свободной энергией открытой поверхности  $g_{sur-vac}$  и слоев  $(g_{sur-lay} + g_{sur-vac})$  и является движущей силой процесса, контролирующего потоки адатомов на поверхности. При выполнении условия  $g_{sur-vac} > (g_{sur-lay} + g_{sur-vac})$  добавление адатомов увеличивает  $\varepsilon$  и, следовательно, вызывает уменьшение свободной энергии. Таким образом, адсорбирующиеся адатомы имеют тенденцию оставаться непосредственно на открытой поверхности, что приводит к горизонтальному росту островков и возможному образованию монослоя. Рассеивающее давление  $P_S$  в этом случае положительно и вносит вклад в распространение адатомов по поверхности (режим роста Франка-Ван дер Мерва).

При выполнении противоположного условия  $g_{sur-vac} < (g_{sur-lay} + g_{sur-vac})$  рост доли покрытия поверхности  $\varepsilon$  увеличивает свободную энергию, так что быть тонким и плоским для адсорбируемого слоя становится термодинамически невыгодным. Вновь добавляемые атомы поддерживают свободную энергию на низком уровне путем присоединения к вершинам существующих островков, что приводит к их вертикальному, а не горизонтальному росту (режим роста Волмера-Вебера).

Выше уже упоминалось, что гетероэпитаксия используется для выращивания островков и пленок, атомарная структура которых близка к структуре подложки. Доля несоответствия между кристаллическими решетками островков и субстрата задается выражением

$$f = \frac{|a_f - a_s|}{a_s}, \quad (10.3)$$

где  $a_f$  — постоянная решетки островка или пленки,  $a_s$  — постоянная решетки подложки. Для маленьких несоответствий ( $f < 2\%$ ) при росте пленки, состоящей из многих последовательных слоев друг на друге, возникающая деформация невелика. Если несоответствие превышает 3%, то первый слой заметно деформирован, а при добавлении следующих слоев деформация растет. В конечном счете, вне переходной области деформация спадает, и толстые пленки оказываются деформированными только в пограничной области вблизи подложки. Это несоответствие благоприятствует росту трехмерных островков, что отчасти компенсирует напряжения и способствует понижению свободной энергии (режим роста Странски-Крастанова). Зачастую в этом режиме сначала образуется монослой, способствующий понижению внутренних напряжений, а затем на нем формируются трехмерные островки. Другая возможность — образование монослойных островков оптимального размера, обеспечивающих лучшую релаксацию напряжений, возникающих из-за несоответствия решеток. Затем может последовать добавление к этим островкам следующих слоев. Типичный размер такого монослойного островка может быть 5 нм, что составляет 12 элементарных ячеек.



**Рис. 10.1.** Изображения последовательного роста островков InAs на GaAs (001) подложке для доли покрытия монослоем а) – 0.1, б) – 0.3, в) – 0.6 и г) – 1.0, полученные в просвечивающем электронном микроскопе. Размеры изображения составляют 50x50 нм для а) и 40x40 нм для б) – г). На врезке к рисунку а) показано увеличенное изображение GaAs подложки.

Разумеется, для корректного описания этой ситуации в уравнение (10.2) необходимо добавить новые члены, учитывающие внутренние напряжения в островках и подложке, поверхностную энергию боковых граней островков и др. Гетероэпитаксиальный рост при постепенно увеличивающемся от нуля до нескольких атомных слоев количестве вещества, осаждающемся на поверхности, хорошо исследован экспериментально. В качестве примера на рис. 10.1 показан последовательный рост островков InAs на GaAs (001) подложке для нескольких степеней покрытия монослоем. Из данных в Таблице В.1 и формулы (10.3) видно, что при постоянных решетке  $a = 0,606$  нм для InAs и  $a = 0,565$  нм для GaAs величина несоответствия  $f = 7,0\%$  для этой структуры весьма велика.

### 10.1.3. Монослои

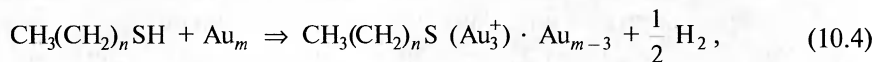
Модельная система, которая хорошо иллюстрирует принципы и преимущества процесса самосборки, — самособранный монослой (Wilber и Whitesides 1999). Метод Ленгмюра-Блоджетт, который исторически предшествовал подходу самосборки, широко использовался в прошлом для подготовки и изучения оптических покрытий, биосенсоров, лиганд-стабилизированных кластеров  $\text{Au}_{55}$ , антител и ферментов. В этом методе на границе раздела воздух-вода формируют монослой кластеров, а затем в виде того, что называют пленкой Ленгмюра-Блоджетт, переносят его на подложку. Однако такие пленки сложны в приготовлении. Самособранные монослои прочнее, легче в изготовлении и могут быть получены из более широкого класса веществ.

Самособранные монослои и мультислои приготавливали на различных металлических и неорганических подложках, например на Ag, Au, Cu, Ge, Pt, Si, GaAs,  $\text{SiO}_2$  и других материалах. Это было сделано при помощи связующих молекул или лигандов, таких как алкантиолы RSH, сульфиды RSR', дисульфиды RSSR', кислоты RCOOH, и силоксаны  $\text{RSiOR}_3$ , где символы R и R' обозначают органические молекулярные группы, присоединяющиеся, например, к радикалу тиола —SH или кислотному радикалу —COOH. Связывание с поверхностью для тиолов, сульфидов и дисульфидов осуществляется посредством атома серы, то есть на золотой подложке образуется объект  $\text{RS-Au}$ , а при связывании кислоты —  $\text{RCO}_2-(\text{MO})_n$ , где MO обозначает ион подложки из оксида металла. Атом водорода при формировании связи покидает молекулу. Алкантиолы RSH — наиболее широко используемые лиганды из-за их большой растворимости, совместимости со многими органическими функциональными группами и подходящей скорости реакции. Они спонтанно адсорбируются на поверхности, а следовательно применим термин самосборка. В этом разделе рассмотрена самосборка лиганда тиола  $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , где концевая группа X — метил ( $\text{CH}_3$ ). Типичное значение  $n$  равно 9 (декантиол), что соответствует  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  для R.

При создании золотой подложки, предназначенной для последующей самосборки на ней, применяют испарение золота с помощью электронного пучка или высокотемпературного нагревательного элемента и последующее его осаждение в виде поликристаллического слоя толщиной от 5 до 300 нм на полированное основание, например, на стеклянную пластинку, кремниевую шайбу или листок слюды. Внешний атомный слой золота, несмотря на поликристаллическую структуру, образует локальные области с плоской гексагональной плотноупакованной решеткой, как показано на рис. 10.2 и 10.3. Различные свойства материалов — проводимость, степень прозрачности, размер доменов, поверхностная шероховатость и др. зависят от толщины пленки. Адсорбционные позиции находятся в полых выемках между триплетами атомов золота на поверхности. Количество таких мест равно количеству атомов золота на поверхности. Иногда для облегчения адгезии добавляют атомы Cr или Ti. Когда молекулы из жидкой

(или паровой) фазы входят в контакт с подложкой, они спонтанно адсорбируются упорядоченным образом, то есть самособираются.

В процессе адсорбции происходит потеря водорода сульфгидрильной группы HS— каждой молекулой алкантиола  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ , приобретение отрицательного заряда и связывание с поверхностью в виде тиолата посредством внедрения его концевой атома серы в полость между триплетом атомов Au, как показано на рис. 10.3. Реакция на поверхности может быть записана в виде:



где  $\text{Au}_m$  обозначает внешний слой золотой пленки, который содержит  $m$  атомов.

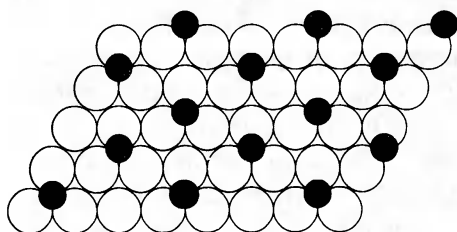


Рис. 10.2. Шестиугольная плотноупакованная решетка адсорбированных молекул  $n$ -алкантиолата (маленькие темные кружки), занимающих одну шестую триплетных положений на решетке плотноупакованных атомов золота (большие круги).

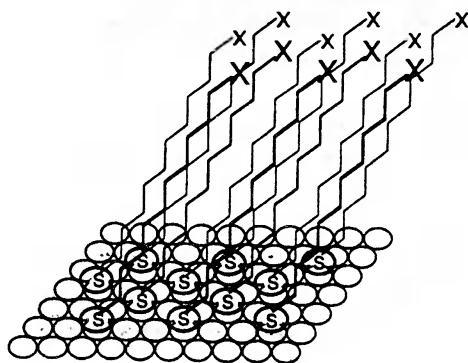


Рис. 10.3. Иллюстрация самосборки монослоя  $n$ -алкантиолата на золоте. Концевой атом серы находится в выемке между тремя плотноупакованными атомами золота, как показано на рис. 10.2. Концевые метиловые группы помечены значком X.

Группа  $(\text{Au}_3^+)$  — положительно заряженная тройка атомов золота, которые образуют полу выемку в поверхности, на которой концевой ион серы ( $\text{S}^-$ ) образует связь с ионом золота  $\text{Au}_3^+$ . Рис. 10.3 дает схематическое представление результатов этого адсорбционного процесса. Связь сера-золото, которая удерживает алкантиол на месте, довольно сильная ( $\sim 44$  ккал/моль), что обеспечивает устойчивое прилипание. Присоединение к поверхности происходит на одной шестой участков на (111) плотноупакованном слое, и эти участки заполняются регулярным образом, так что при этом формируется шестиугольный плотноупакованный слой с постоянной решетки равной  $\sqrt{3}a_0 = 0,865$  нм, где  $a_0 = 0,4995$  нм — расстояние между атомами Au на поверхности.

Молекулы алкантиола  $\text{RS}-$ , связанные между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса с энергией  $\sim 1,75$  ккал/моль, располагаются под углом  $\sim 30^\circ$  к нормали поверхности золота, как показано на рис. 10.4. Алкильные цепи R тянутся на  $\sim 2,2$  нм и образуют слой ундекантиола  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{S}-$ . На конце алкильных цепей вместо метильной группы могут находиться разнообразные функциональные группы, такие как

кислоты, спирты, амины, сложные эфиры, фторуглероды и нитрилы. Тонкие слои алкантиолов с  $n < 6$  имеют тенденцию к значительному беспорядку, в то время как более толстые — с  $n > 6$  — более правильные, но поликристаллические, с доменами, различающимися углом закручивания алканов. Увеличение температуры может привести к изменению размеров и формы таких доменов.

Для использования самособранных монослоев в коммерческих микроструктурах их можно расположить на структурированных подходящим образом участках поверхности или в необходимых областях, пользуясь шаблоном. Алкантиоловыми «чернилами» можно писать или рисовать узоры на золотой поверхности. «Чернила», образующие монослой, можно наносить на поверхность с помощью процесса, называемого микроконтактной печатью, при которой для переноса изображения в качестве штампа используется эластомер — материал со свойствами, подобными каучуку. Эта технология применима для получения тонких радиационно-чувствительных слоев в наноразмерной литографии, как обсуждалось в параграфе 9.2. Сами монослои могут служить в качестве пассиваторов, защищая основную поверхность от коррозии. Алкантиолы могут помочь при подготовке коллоида, управляя размером и свойствами частиц, и это применение может быть очень полезным для повышения эффективности катализаторов.

## 10.2. Катализ

### 10.2.1. Природа катализа

Катализ химической реакции состоит в увеличении ее скорости посредством добавления вещества, называемого катализатором, которое не расходуется в процессе реакции. Обычно катализатор участвует в реакции, соединяясь с одним или несколькими реагентами, а в конце процесса он восстанавливается до первоначального состояния. Когда две или больше химических реакции идут последовательно или параллельно, катализатор может играть селективирующую роль, ускоряя одну реакцию относительно других.

Существует два основных типа катализаторов. Гомогенные катализаторы находятся в той же фазе, что и реагенты, обычно пребывающие в газовой фазе или в жидком растворе. Гетерогенные катализаторы находятся в фазе, отличной от реагентов, и отделены от них фазовой границей. Гетерогенные каталитические реакции обычно имеют место на поверхности твердых катализаторов, типа оксидов кремния или алюминия, имеющих из-за пористой или губчатой структуры очень высокую удельную поверхность. Поверхность этих катализаторов

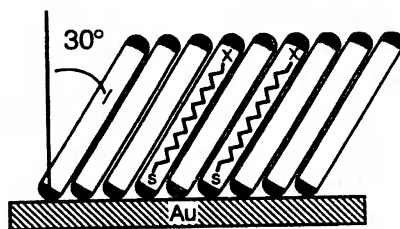


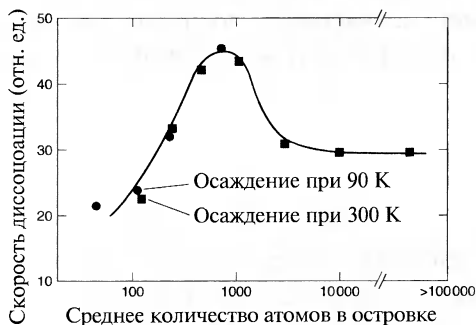
Рис. 10.4. Схема молекул *n*-алкантиолатов, адсорбированных на поверхности золота под углом 30° к нормали.

насыщена кислотными центрами или покрыта каталитически активным материалом типа платины, а скорость реакции обычно пропорциональна площади покрытой платиной доступной поверхности. Множество реакций в биологии катализируются биологическими катализаторами, называемыми ферментами. Например, специфические ферменты могут разлагать большие молекулы на несколько меньших, добавлять функциональные группы к молекулам или инициировать окислительно-восстановительные реакции. Ферменты обычно специфичны для конкретной реакции.

Катализ может играть две основных роли в нанонауке: 1) — катализаторы могут использоваться в некоторых методиках получения квантовых точек, нанотрубок и множества других наноструктур; 2) — некоторые наноструктуры сами могут служить катализаторами для отдельных химических реакций. Обсуждение роли наноструктурированных материалов в катализе можно найти в книге «Перспективные катализаторы и наноструктурированные материалы» (W. R. Moser, 1996).

### 10.2.2. Площадь поверхности наночастиц

Значительная доля атомов в наночастицах находится на поверхности, как видно из данных, приведенных в Таблицах 2.1, 9.1. Многие свойства материалов, состоящих из зерен микрометровых (и в еще большей степени — нанометровых) размеров сильно зависят от их удельной поверхности. Например, можно ожидать, что



**Рис. 10.5.** Влияние размера каталитической частицы на скорость диссоциации монооксида углерода. Кластеры родия различных размеров, характеризующиеся количеством атомов Rh в агрегате, осаждали на пленках оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). Родий покрывали монооксидом углерода (CO) до насыщения, после чего материал нагревали от 90 до 500 К (кружки) или от 300 до 500 К (квадраты). Измерение количества атомарного углерода, образовавшегося на родии, являлось мерой скорости диссоциации для каждого размера кластера (островок).

удельное электрическое сопротивление слабосвязанного гранулированного материала будет определяться полной контактной площадью отдельных зерен. Химическая активность обычного гетерогенного катализатора пропорциональна его удельной поверхности, что обеспечивает наночастицам хорошую перспективу использования в качестве эффективных катализаторов. Однако из этого не следует, что каталитическая активность обязательно пропорциональна площади поверхности в диапазоне размеров наночастиц. На рис. 4.14, который демонстрирует зависимость скорости реакции  $H_2$  с частицами Fe от размера этих частиц, не наблюдается никакой очевидной тенденции к размерному эффекту. Не видно ее и на рис. 10.5, на котором показана скорость диссоциации монооксида углерода на кластерах родия,



осажденных на пленках оксида алюминия, если количество атомов в кластере превышает несколько тысяч. Рис. 10.6 показывает, что активность, или количество циклов в единицу времени реакции гидрогенизации циклогексена (скорость преобразования циклогексена  $C_6H_{10}$  в циклогексан  $C_6H_{12}$ ), нормированная на концентрацию атомов родия на поверхности, уменьшается с увеличением размеров частиц от 1,5 до 3,5 нм, а затем перестает от нее зависеть. Размер частицы Rh определялся выбором конкретного типа спирта  $C_nH_{2n+1}OH$  (врезка на рис. 10.6), использованного при подготовке катализатора, где  $n = 1$  для метанола,  $n = 2$  для этанола,  $n = 3$  для 1-пропанола и  $n = 4$  для 1-бутанола.

Удельная поверхность катализатора обычно указывается в единицах квадратных метров на грамм и обозначается символом  $S$ . Типичные ее значения для коммерческих катализаторов лежат в диапазоне от 100 до 400  $m^2/g$ . Общее выражение для удельной поверхности на грамм

$$S = \frac{A}{\rho V}, \quad (10.5)$$

где  $A$  — площадь поверхности частицы,  $V$  — ее объем,  $\rho$  — плотность. Сфера диаметром  $d$  имеет площадь  $A = \pi d^2$  и объем  $V = \pi d^3/6$ , что дает  $A/V = 6/d$ . Цилиндр диаметром  $d$  и длиной  $L$  имеет объем  $V = \pi d^2 L/4$ . Предел  $L \ll d$  соответствует форме диска с площадью  $A \sim \pi d^2/2$  (учитывая обе стороны), что дает  $A/V \sim 2/d$ . Аналогичным образом, длинный цилиндр или проволока диаметром  $d$  и длиной  $L \gg d$  имеет  $A \sim 2\pi rL$  и  $A/V \sim 4/d$ . На рис. 9.2 показаны эскизы этих фигур. Для  $S$  в  $m^2/g$  этих конфигураций получаем выражения

$$S(d) = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \quad \text{сфера диаметром } d \quad (10.6a)$$

$$S(a) = \frac{6 \times 10^3}{\rho a} \quad \text{куб стороной } a \quad (10.6б)$$

$$S(L) \approx \frac{2 \times 10^3}{\rho L} \quad \text{тонкий лист, } L \ll d \quad (10.6в)$$

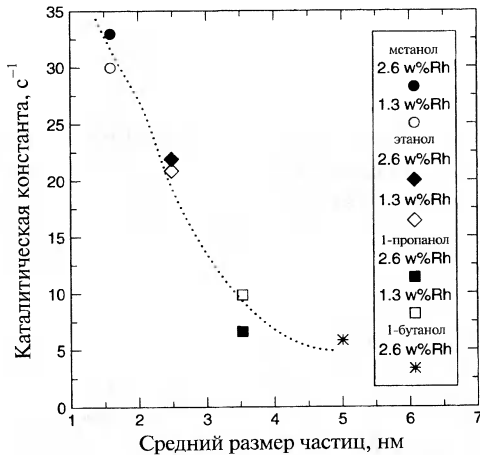


Рис. 10.6. Активность гидрогенизации циклогексена, измеренная по частоте циклов или скорости преобразования циклогексена в циклогексан, построенная как функция размеров частиц родия на поверхности. На врезке приведены названия спиртов, использовавшихся для приготовления частиц каждого размера.

$$S(d) = \frac{4 \times 10^3}{\rho d} \quad \begin{array}{l} \text{длинный цилиндр} \\ \text{или проволока, } d \ll L \end{array} \quad (10.6г)$$

где  $a$ ,  $d$  и  $L$  выражены в нанометрах, а плотность  $\rho$  – в  $\text{г/см}^3$ . В выражении (10.6в) пренебрегают площадью боковой поверхности диска, а в (10.6г) – площадями двух концов провода. Подобные соотношения можно написать для квантовых ям и проволок прямоугольных конфигураций (выражение (10.6б)), показанных на рис. 9.1.

Плотности полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  из Таблицы В.5 находятся в диапазоне от 2,42 до 8,25  $\text{г/см}^3$ , с типичным значением  $\rho = 5,32 \text{ г/см}^3$  для GaAs. Используя эту плотность, можно получить характерные значения удельных поверхностей наноструктур, описываемых выражениями (10.6а), (10.6в) и (10.6г), для различных значений  $d$  и  $L$ . Они представлены в Таблице 10.1. Удельные площади для наименьших структур лежат в пределах диапазона, типичного для коммерческих катализаторов.

**Таблица 10.1.** Удельные поверхности структур из GaAs в форме сфер, длинных цилиндров (проволок) и тонких дисков в зависимости от их размера

Размер (нм)	Удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ )		
	Сфера	Проволока	Диск
4	281	187	94
6	187	125	62
10	112	76	37
20	57	38	19
30	38	26	13
40	29	19	10
60	19	13	6
100	11	8	4
200	6	4	2

Данные, сведенные в Таблицу 10.1, представляют минимальные удельные площади поверхности в том смысле, что для конкретной массы или для конкретного объема сферическая форма имеет наименьшую площадь. Для фиксированной погонной (линейной) плотности, или массы на единицу длины, проволока круглого сечения имеет минимально возможную поверхность. Проанализируем, как удельная поверхность зависит от формы. Рассмотрим куб со стороной  $a$  с тем же самым объемом, что и сфера радиуса  $r$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = a^3, \quad (10.7)$$

так что  $a = (4\pi/3)^{1/3} r$ . При помощи соотношений (10.6а) и (10.6б) получим для этого случая  $S_{\text{cub}} = 1,24 S_{\text{sph}}$ . Следовательно, куб имеет на 24% большую удельную поверхность, чем сфера с тем же объемом.

Для получения более общего выражения зависимости отношения площадь/объем от формы тела рассмотрим цилиндр диаметром  $D$  и длиной  $L$  с таким же объемом, что и сфера радиуса  $r$ , а именно  $4\pi r^3/3 = \pi D^2 L/4$ , что дает для  $r = 1/2(3D^2 L/2)^{1/3}$ . Легко показать, что удельная площадь поверхности  $S(L/D)$  из выражения (10.5) имеет вид

$$S\left(\frac{L}{D}\right) = \frac{\pi DL + \frac{1}{2}\pi D^2}{\rho\pi D^2 L/4} = 0.382 \cdot S_{sph} \left[ 2\left(\frac{L}{D}\right)^{1/3} + \left(\frac{D}{L}\right)^{2/3} \right] \quad (10.8)$$

График этой зависимости  $S(L/D)$ , имеющий минимум  $S_{min} = 1,146S_{sph}$  при отношении  $(L/D) = 1$ , построен на рис. 10.7 с нормировкой на  $S_{sph}$ . (Нормировка на  $S_{sph}$  принята потому, что поверхность сферы имеет наименьшую площадь среди объектов с фиксированным объемом). Из рис. 10.7 видно, что при деформации сферы вплоть до диска с заданным отношением  $L/D$  и тем же объемом площадь поверхности увеличивается. Этот рисунок демонстрирует, что наноструктуры заданной массы или объема имеют намного более высокие удельные поверхности, когда они являются плоскими или удлиненными по форме, а дальнейшие искажения правильной формы увеличивают площадь еще больше.

### 10.2.3. Пористые материалы

В предыдущем параграфе было показано, что эффективный способ увеличения удельной поверхности материала состоит в том, чтобы уменьшить размер его зерен. Другой способ увеличения  $S$  состоит в том, чтобы ввести в объемный материал мелкие пустоты. Некоторые вещества типа цеолитов, обсуждавшихся в параграфах 6.2.3 и 8.4, кристаллизуются в структуры с регулярно расположенными полостями, в которых могут находиться атомы или небольшие молекулы. Они могут и вводиться и выводиться из таких пор при изменении условий окружающей среды. Молекулярное сито, которое является подходящим инструментом для того, чтобы отфильтровать молекулы специфических размеров, обычно имеет управляемый узкий диапазон диаметров пор. Существуют и другие материалы, как, например, силикаты и глиноземы, которые могут быть подготовлены таким образом, чтобы они имели пористую структуру более или менее случайного типа; то есть они могут служить губками на мезоскопическом или микрометровом масштабе. Для таких материалов поры

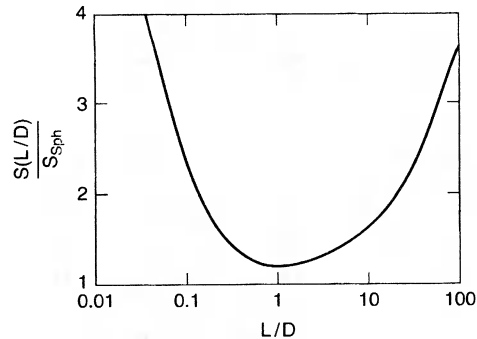
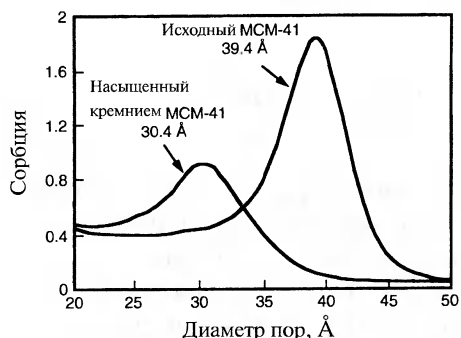
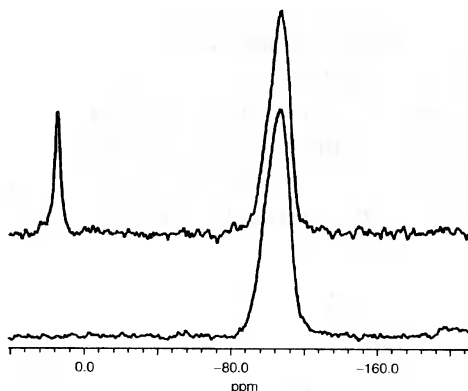


Рис. 10.7. Зависимость удельной площади поверхности  $S(L/D)$  цилиндра от отношения длина:диаметр  $L/D$ . Площадь поверхности нормализована на площадь сферы  $S_{sph} = 3/\rho r$  такого же объема.

с диаметрами в нанометровом диапазоне весьма обычны. Площади поверхности пор иногда определяются методом изотермической адсорбции Брюнауера-Эммета-Теллера (ВЕТ), в котором измеряется поглощение газа типа азота ( $N_2$ ).

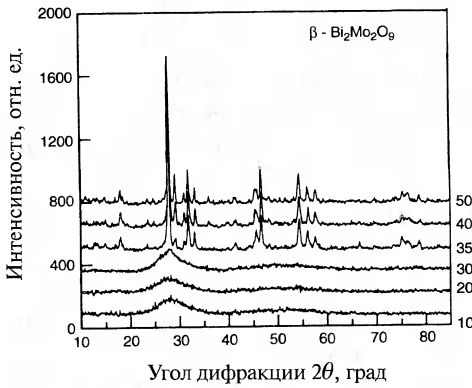


**Рис. 10.8.** Распределение диаметров пор в двух молекулярных ситах со средними диаметрами пор 3,04 и 3,94 нм, определенных методом адсорбции газобразного аргона.

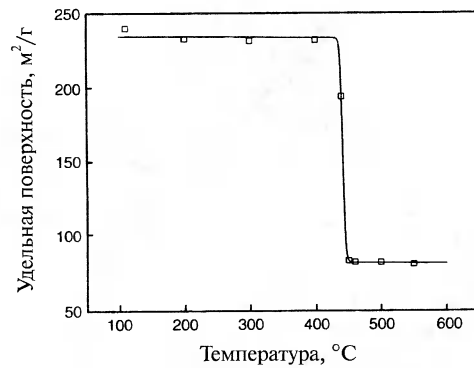


**Рис. 10.9.** Атомы кремния  $^{29}Si$  на спектре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) кремнийорганического молекулярного сита до (нижний спектр) и после (верхний спектр) введения больших триметилсилил-групп  $(CH_3)_3Si-$ , замещающих протоны силанолов  $SiH_3OH$  в порах. Сигнал слева с химическим сдвигом  $+12ppm$  ( $ppm$  — 1 часть на миллион) возникает от  $^{29}Si$  триметилсилила, а сильный сигнал справа (в области  $-124ppm$ ) происходит от  $^{29}Si$  в силаноле  $SiH_3OH$ .

Большинство коммерческих гетерогенных катализаторов имеет сильно пористую структуру с площадью поверхности нескольких сотен квадратных метров на грамм. Обычно гетерогенный катализатор состоит из материала с высокой площадью поверхности, который служит для катализатора субстратом или подложкой, и покрывающего ее поверхность слоя собственно катализатора, содержащего активные области типа кислотных центров или атомов платины, которые и вызывают (или ускоряют) каталитическую реакцию. Примерами подложек могут быть оксид кремния ( $SiO_2$ ), гамма-оксид алюминия ( $\gamma-Al_2O_3$ ), оксид титана ( $TiO_2$  в его тетрагональной модификации анатаза) и оксид циркония ( $ZrO_2$ ). Часто используются также смеси оксидов, например смесь глинозема и кварца с сильно развитой поверхностью. Обычно размеры пор в пористом материале лежат в некотором диапазоне. В качестве примера на рис. 10.8 показаны распределения пор по размерам в материале кремнийорганического молекулярного сита МСМ-41. Введение в поры относительно больших триметилсилил-групп  $(CH_3)_3Si-$  для замещения протонов силанолов  $SiH_3OH$  уменьшает их объем и сдвигает распределение пор к меньшим размерам. Обнаружение сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) от изотопа  $^{29}Si$  триметилсилил-групп в этих молекулярных ситах со значением химического сдвига  $+12ppm$ , показанного на рис. 10.9, подтверждает его присутствие в порах после такой обработки.

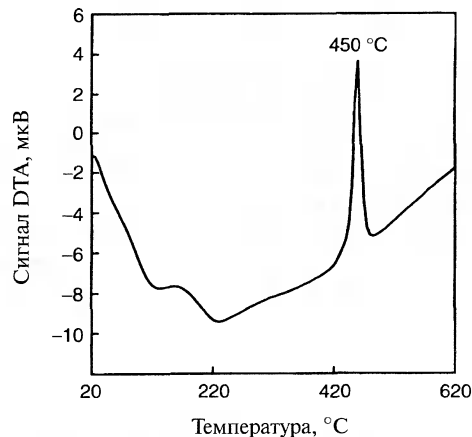


**Рис. 10.10.** Рентгеновские дифракционные картины от катализатора  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , полученные с интервалом в  $100^\circ\text{C}$  в процессе прокаливании на воздухе в диапазоне  $100\text{--}500^\circ\text{C}$ .

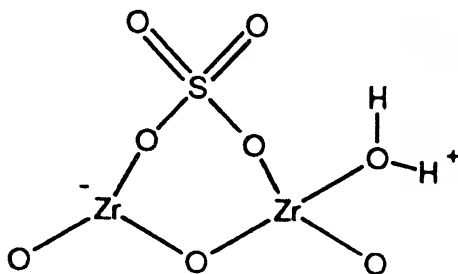


**Рис. 10.11.** Температурная зависимость удельной поверхности гидратированного оксида циркония, демонстрирующая фазовый переход при  $450^\circ\text{C}$ .

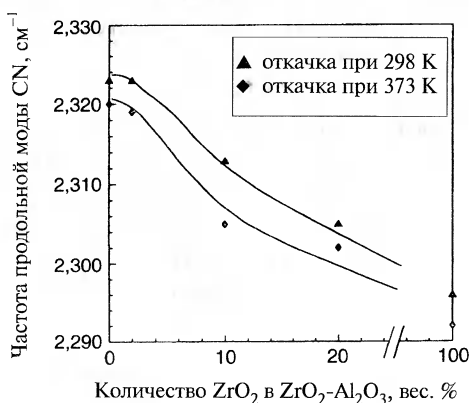
Активным компонентом гетерогенного катализатора может быть ион переходного элемента. Традиционно многие годы наиболее важным активным компонентом катализаторов была платина, распределенная по поверхности. Некоторые оксиды металлов также могут быть катализаторами сами по себе или в нанесенном на подложку виде ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и др.) Подготовка каталитических материалов к использованию обычно включает прокалывание при температуре в несколько сотен градусов Цельсия. Эта обработка может изменить и объемную, и поверхностную структуру. На рис. 10.10 показано, что при прокалывании на воздухе каталитически активного вещества  $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  размеры зерна быстро растут между  $300$  и  $350^\circ\text{C}$ , достигая  $\approx 20$  нм, и далее при нагреве до  $500^\circ\text{C}$  меняются незначительно. Иногда температурная обработка вызывает в катализаторе фазовые превращения, как в случае гидратированной двуокиси циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), в которой аморфная фаза с высокой удельной поверхностью при  $450^\circ\text{C}$  превращается в тетрагональную с низким значением  $S$  (рис. 10.11). Переход сопровождается выделением тепла, что видно по экзотермическому пику при  $450^\circ\text{C}$  на кри-



**Рис. 10.12.** Кривая дифференциального теплового анализа гидратированного оксида циркония. Пик тепловыделения при  $450^\circ\text{C}$  является результатом экзотермического фазового перехода, показанного на рис. 10.11.



**Рис. 10.13.** Сульфатная группа на поверхности циркониево-сульфатного катализатора, создающая кислотный центр Льюиса  $Zr^-$  (слева), и кислотный центр Бренстеда  $H^+$  (справа).



**Рис. 10.14.** ИК частота продольных колебаний цианида ( $-CN$ ) в  $CD_3CN$ , адсорбированного на катализаторе из глинозема и двуокиси циркония, в зависимости от содержания  $ZrO_2$  после откачки при 25 °С (верхняя кривая) и при 100 °С (нижняя кривая). Продольная собственная частота является мерой силы кислотного центра Льюиса.

вой дифференциального теплового анализа (DTA) на рис. 10.12.

Для некоторых реакций каталитическая активность является результатом присутствия кислотных центров на поверхности. Эти участки могут соответствовать либо кислотным центрам Бренстеда — донорам протонов, либо кислотным центрам Льюиса — акцепторам электронных пар. На рис. 10.13 показана схема структуры кислотного центра Льюиса (слева) и кислотного центра Бренстеда (справа), расположенных на поверхности катализатора сульфата двуокиси циркония, возможно содержащего платину ( $Pt/ZrO_2-SO_4$ ). На рисунке показана поверхностная группа сульфата  $SO_4$  связанная с прилежащими атомами  $Zr$  способом, создающим кислотные центры. В смешанно-оксидных катализаторах поверхностная кислотность зависит от отношения концентрации компонентов смеси. Например, добавление 20 весовых процентов  $ZrO_2$  к гамма-глинозему ( $\gamma-Al_2O_3$ ) изменяет силу кислотных центров Бренстеда несущественно, но сильно уменьшает активность кислотных центров Льюиса. Частота продольных колебаний  $-CN$  адсорбированного на  $CD_3CN$  в инфракрасной области является мерой силы кислотного участка Льюиса. На рис. 10.14 показано прогрессивное уменьшение этой частоты с увеличением содержания  $ZrO_2$  в  $\gamma-Al_2O_3$ .

#### 10.2.4. Столбчатые глины

Глины — это тип слоистых минералов с промежутками между слоями, которые могут адсорбировать молекулы воды или положительные и отрицательные ионы, то есть катионы и анионы. В них может происходить ионный обмен с внешней средой. Описанные ниже глины могут разбухать и таким образом увеличивать прост-

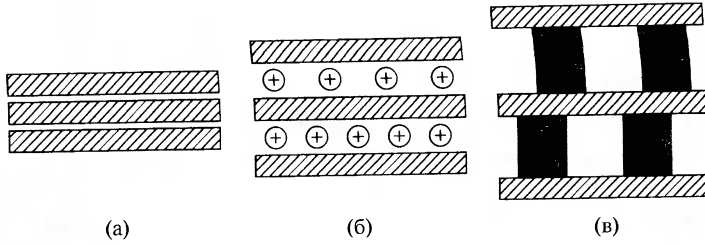


Рис. 10.15. Слои сапонитной глины, показанные до адсорбции (а), после адсорбции катионов (б) и после добавления столбиков (в).

ранство между слоями, в котором размещаются адсорбируемые частицы. На рис. 10.15б показаны катионы между слоями, а на рис. 10.16 приведена более подробная схема идеализированной структуры глины с химической формулой чистого талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . На рис. 10.16 изображен один целый и часть второго, так называемого силикатного слоя, между которыми расположены гидратированные катионы  $M^{q+}(H_2O)_x$ , способные к обмену. Ими могут быть, например, ионы щелочных или переходных металлов с зарядом  $+q$  и гидратной оболочкой из  $x$  молекул воды. В этой идеализированной структуре четыре плоскости кислорода в силикатном слое являются совершенно плоскими, а две трети кислорода в двух расположенных в центре плоскостях заменены гидроксильными (ОН)-группами. Все тетраэдрические позиции заняты атомами Si, а все октаэдрические — Mg, то есть, образуются координационные группы  $SiO_4$  и  $MgO_6$  со структурами, изображенными на рис. 10.17а и 10.17б соответственно.

Далее будут обсуждаться глины, относящиеся к классу монтмориллонитов, причем речь будет идти преимущественно о конкретной глине

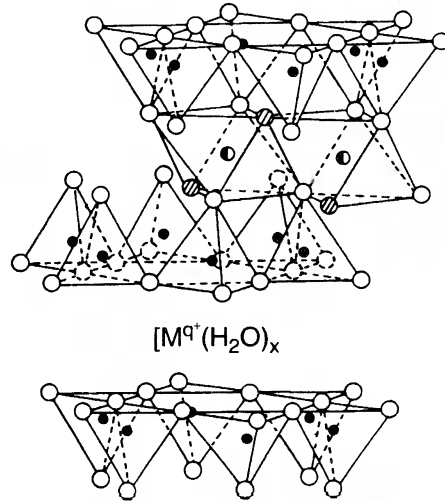


Рис. 10.16. Структура сапонитной глины с формулой идеального талька  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ .

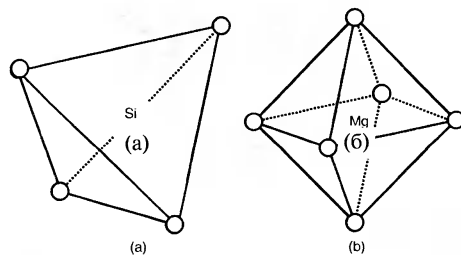
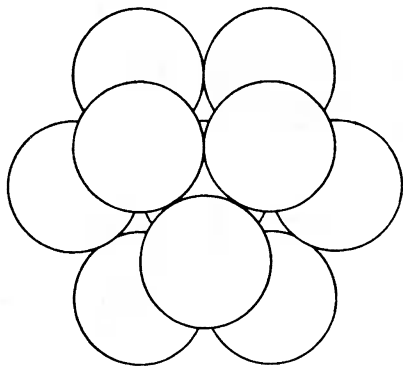


Рис. 10.17. Структура  $SiO_4$ , показывающая атом кремния, расположенный в центре правильного тетраэдра из атомов кислорода (а), и  $MgO_6$ , показывающая атом магния, расположенный в центре правильного октаэдра из атомов кислорода (б).

с типичным составом  $(\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,015})(\text{Mg}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}^{2+})(\text{Si}_{3,6}\text{Al}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , называемой сапонитом. В ней часть ионов кремния в тетраэдрических позициях замещается ионами алюминия  $\text{Al}^{3+}$ , а часть ионов магния в октаэдрических позициях — ионами двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Каждый слой имеет толщину 0,94 нм, таким образом удельная площадь поверхности слоев равна 660 м<sup>2</sup>/г. Оказалось возможным интеркаллировать (разместить между слоями) большие ионы, формирующие столбики, как показано на рис. 10.15в, и таким образом создать систему пустот, где могут размещаться различные небольшие молекулы. Размеры пор, образующихся в результате процесса расслоения, лежат в области нескольких нанометров. Такие материалы называют столбчатыми неорганическими слоистыми соединениями (PILCs).

Формирование столбиков часто осуществляется с помощью положительно заряженного иона Кеггина, имеющего формулу  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , или в другой записи —  $[\text{AlO}_4[\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]_{12}]^{7+}$ . Алюминиевые атомные группы, изображенные сферами, расположены в плотноупакованной структуре, показанной на рис. 10.18, на котором видно шесть периферийных и еще одна почти закрытая группа в центре в нижней плоскости и три группы выше них. Три группы, лежащие симметрично еще ниже, не показаны. В этом ионе расположенный в центре алюминий скоординирован тетраэдрично, а остальные 12 ионов алюминия — октаэдрично, как показано на рис. 10.19. Ион Кеггина иногда получают в растворе  $\text{AlCl}_3$ , путем преобразования пары трехвалентных шестиводных ионов  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$  в димеры  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ , которые впоследствии агрегируют с образованием иона Кеггина. Присутствие этого иона может быть однозначно установлено по отклику ядерного магнитного резонанса (ЯМР) от  $^{27}\text{Al}$ , так как его



**Рис. 10.18.** Плотноупакованный кластер  $\text{Al}_{13}$ . Виден один атом (почти закрытый) в центре, шесть атомов в плоскости вокруг него и три атома в плотноупакованных положениях выше него. Еще три атома в симметричных плотноупакованных положениях в плоскости, лежащей ниже первого слоя, не показаны.

центральный тетраэдрически скоординированный ион дает узкую линию ЯМР с химическим смещением 62,8 ppm относительно шестиводного алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ . Двенадцать октаэдрически скоординированных атомов алюминия иона Кеггина не проявляются в спектре ЯМР, потому что они быстро релаксируют, взаимодействуя с центральным атомом алюминия, ядерный спин которого  $I = 5/2$ . Таким образом, их ЯМР-спектральные линии уширяются настолько, что амплитуда становится ниже предела чувствительности.

Один из методов получения столбчатых глин использует суспензию глины в растворе, содержащем ионы Кег-



гина, с контролируемой кислотностью pH и отношением OH-/Al. Часть начального заряда иона (+7) компенсируется при образовании столбиков и связей с силикатными слоями. Сами столбики могут рассматриваться как цилиндры диаметром 1,1 нм. На каждый столбик приходится приблизительно 6,5 элементарных ячеек сапонита, содержащих кислород в количестве  $O_{20}(OH)_4$ . Беря значение  $A = 3,15 \text{ нм}^2$  для площади 6,5 элементарных ячеек силикатного слоя, можно оценить расстояние между соседними столбиками. Если считать, что столбики образуют квадратную решетку, то расстояние между центрами ближайших столбов  $(A)^{1/2} = 1,77 \text{ нм}$ , а если они расположены на правильной треугольной или шестиугольной решетке, то расстояние между ними  $(2A/\sqrt{3})^{1/2} = 1,90 \text{ нм}$ . Взяв среднее этих двух значений, можно получить величину свободного пространства между столбиками  $\sim 0,74 \text{ нм}$ . Экспериментальные измерения показывают, что в получающейся столбчатой глине расстояние между слоями составляет 1,85 нм, удельная поверхность —  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и объем пор —  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Важной особенностью столбчатых глин, вносящей вклад в их каталитические свойства, является присутствие кислотных центров Льюиса или Бренстеда, как объяснялось в предыдущем параграфе. При нагреве столбчатой глины для компенсации отрицательных зарядов слоев от молекул воды и гидроксильных групп отщепляются протоны, а столбики стремятся к электрической нейтральности, что и приводит к генерированию кислотных центров Бренстеда. Кислотные центры Льюиса образуются на слоях при формировании дефекта и на столбиках при удалении OH групп. Для подтверждения присутствия этих центров на поверхности столбчатой глины на нее адсорбируют гетероциклическое соединение пиридин ( $C_5H_5N$ ) и регистрируют инфракрасный спектр. Этот спектр показывает сильную полосу на  $1453 \text{ см}^{-1}$ , возникающую от кислотных центров Льюиса, и более слабую — на  $1550 \text{ см}^{-1}$  от центров Бренстеда.

Обсуждение до сих пор сосредотачивалось вокруг сапонитовой глины со столбиками, сформированными ионами Кеггина. Использовались и другие типы монтмориллонитных глин, а в качестве материалов столбиков брались другие металлоксидные полимеры. В качестве альтернативы алюмосодержащих столбиков предлагались соединения циркония  $Zr_{18}O_4(OH)_{36}(SO_4)_{14}$ ,

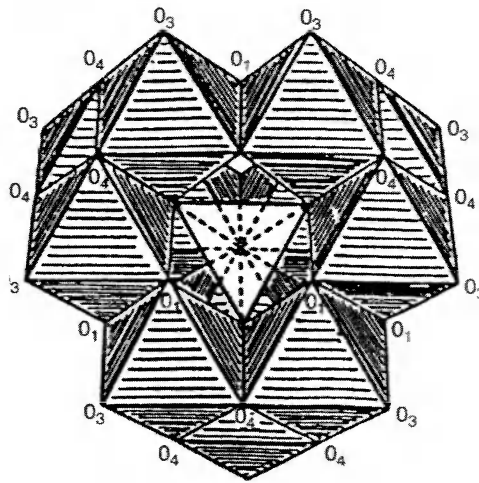
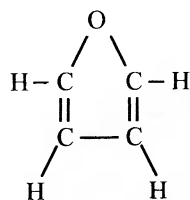


Рис. 10.19. Схема структуры иона Кеггина  $[AlO_4[Al(OH)_2H_2O]_{12}]^{7+}$  с одной тетраэдрической группой  $AlO_4$  в центральном положении рис. 10.18, окруженной 12 группами  $AlO_6$  в остальных октаэдрических позициях рис. 10.18, где кислород  $O_j$  в октаэдрах принадлежат гидроксильным группам или молекулам воды.

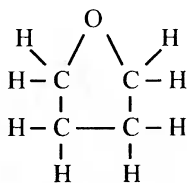
титана  $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_{6,4}(\text{OH})_{0,4}\text{Cl}_{1,2}]\text{Cl} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , шестивалентный хром, образующий октаэдрические ионы  $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$  и  $[\text{Cr}_4\text{O}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ , комбинация оксидов кремния и алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , кварц  $\text{SiO}_2$  с добавлением некоторого количества оксида титана  $\text{TiO}_2$ . Существование таких не содержащих алюминия столбиков, отличающихся по своим размерам, позволило создать катализаторы с широким диапазоном размеров пор. Изучалась активность этих катализаторов в различных химических реакциях, например, в крекинге, при котором углеводороды или другие молекулы разрушаются, а их фрагменты пересоединяются с образованием требуемых молекул. Примером такого процесса является крекинг сырой нефти с целью получения бензина. Один из недостатков катализаторов на столбчатых глинах — склонность к коксованию, при котором поверхность покрывается углеродом, а кислотные центры дезактивируются.

### 10.2.5. Коллоиды

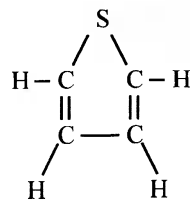
Наноразмерные частицы металлов обычно нерастворимы в неорганических или органических растворителях, но если они получены в коллоидной форме, они могут проявлять большую каталитическую активность. Коллоид — взвесь частиц с размерами от 1 до 1000 нм, то есть большими, чем большинство обычных



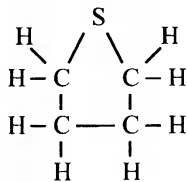
Фуран



Тетрагидрофуран



Тиофен



Тетрагидротиофен

**Рис. 10.20.** Схемы структур гетероциклических соединений: фуран, его гидратированный аналог тетрагидрофуран (THF), и соответствующие серосодержащие соединения тиофен и тетрагидротиофен (THT).

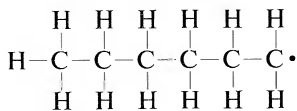
молекул, но все еще слишком маленькими, чтобы быть видимыми невооруженным глазом. Многие коллоидные частицы могут, однако, быть обнаружены по рассеянию света, как частицы пыли в воздухе. Эти мелкие частицы все время хаотически движутся, что называется броуновским движением. Оно является результатом столкновений с молекулами растворителя, которые сами находятся в непрерывном движении. Стабильности взвеси способствуют отталкивающие электростатические силы между частицами. Добавление соли к коллоиду может ослабить эти силы и вызвать агрегирование взвешенных частиц и, в конечном счете, выпадение их в осадок. Этот процесс осаждения коллоида называют флокуляцией. Некоторые обсуждаемые коллоидные системы относятся к коллоидным взвесям нерастворимых материалов (например, наночастиц) в органических жидкостях,

и их называют органозолями. Аналогичные коллоидные взвеси в воде называют гидрозолями.

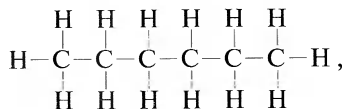
В разделе 2.1.3 обсуждалось образование гранецентрированных кубических наночастиц, например  $\text{Au}_{55}$ , с магическими структурными числами атомов, в частности, с  $n = 55$ . С целью уменьшения их реакционной способности, то есть стабилизации, они были лиганд-стабилизированы в форме  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . Эта устойчивость обеспечивается добавлением атомных или органических групп между атомами кластера или на его поверхности. Эти металлические ПЦК-наночастицы могут быть стабилизированы в виде коллоидов при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ), понижающих поверхностное натяжение. Для стабилизации коллоидов металлических наночастиц использовались ароматические соединения тетрагидрофуран (ТНФ) и тетрагидротиофен со структурами, изображенными на рис. 10.20. На рис. 10.21 показан нанокластер  $\text{Ti}_{13}$ , связанный с атомами кислорода шести ТНФ-молекул в октаэдрической конфигурации. В этом кластере расстояние  $\text{Ti-Ti}$  (0,2804 нм) несколько меньше, чем в объемном металле (0,289 нм).

Способ получения коллоидной взвеси в органических жидкостях состоит в том, чтобы стабилизировать металлическую частицу, используя липофильное ПАВ – галид тетраалкиламмония  $\text{NR}_4\text{X}$ , где  $\text{X}$  – галоген, например хлор (Cl) или бром (Br), а  $\text{R}$  представляет алкиловую группу  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Эта группа является углеводородным радикалом, образованным удалением атома водорода от концевого атома углерода линейной цепочки, или обычной алкановой молекулы с  $n$ , обычно лежащим в диапазоне от 6 до 20.

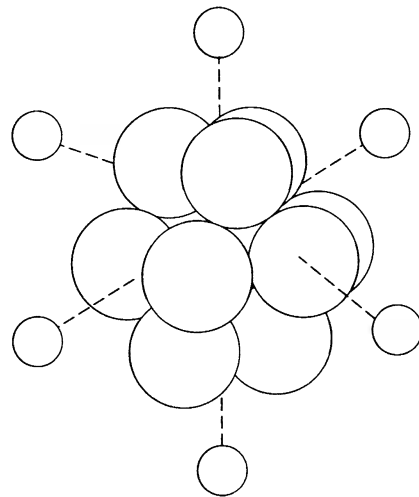
Например, гексиловый радикал с  $n = 6$



является производной гексана



полученной удалением крайнего правого атома водорода, где точка «•» на крайнем правом углероде гексила означает присутствие в атоме неспаренного электрона. Для того, чтобы стабилизировать металлическую наночастицу коллоида, молекулы  $\text{NR}_4\text{X}$  расщепляют на катионы  $\text{NR}_4^+$  и анионы  $\text{X}^-$  на металлической поверхности, как показано на рис. 10.22. Металличе-



**Рис. 10.21.** Нейтральный металлический кластер титана  $\text{Ti}_{13}$ , связанный с атомами кислорода октаэдрически скоординированных молекул тетрагидрофурана ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ). В молекулах ТНФ показаны только атомы кислорода.



Рис. 10.22. Металлическая коллоидная частица, стабилизированная молекулами галлада тетраалкиламмония  $\text{NR}_4\text{X}$ .

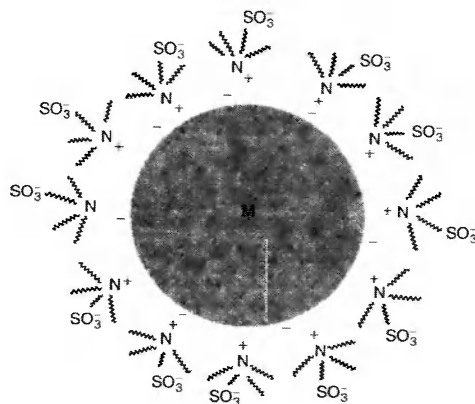


Рис. 10.23. Металлическая коллоидная частица, стабилизированная молекулами сульфобетаина, родственными  $\text{NR}_4\text{X}$ , но с группой  $\text{SO}_3^-$  на конце одной из алкиловых цепей R.

ские ядра различных диаметров от 1,3 до 10 нм можно получить, выбирая разные переходные металлы: Ru (1,3 нм), Ir (1,5 нм), Rh (2,1 нм), Pd (2,5 нм), Co, Ni, Pt (2,8 нм), Fe (3,0 нм), Cu (8,3 нм) и Au (10 нм). Радиально расположенные вокруг металлического ядра углеводородные цепочки, как показано на рис. 10.22, являются липофильными, то есть они притягиваются к органическим молекулам растворителя, образуя устойчивую взвесь в органических жидкостях. Аналогичная коллоидная взвесь в воде может быть получена прикреплением  $\text{SO}_3^-$  группы к концу одной из углеводородных цепочек каждого  $\text{NR}_4^+$  иона, что делает ее гидрофильной, или притягивающей воду, как показано в рис. 10.23. Это конкретное металл-стабилизированное гидрофильное соединение называется сульфобетаин.

## Литература

- A. Clearfield, «Preparation of Pillared Clays and Their Catalytic Properties,» in Moser (1996), Chapter 14, p. 345.
- A. Lurf, Intercalation Compounds in Layered Host Lattices: Supramolecular Chemistry in Nanodimensions, in *Nalwa* (2000), Vol. 5, Chapter 1, p. 1.
- W. R. Moser, ed., *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Academic Press, San Diego, 1996.
- H. S. Nalwa, ed., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vols. 1-5, Academic Press, Boston, 2000.
- S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics*, Springer, Berlin, 1998.
- W. H. Weinberg, C. M. Reaves, B. Z. Nosh, R. I. Pelzel, and S. P. DenBaars, Strained-Layer Heteroepitaxy to Fabricate Self-Assembled Semiconductor Islands, in *Nalwa* (2000), Vol. 1, Chapter 6, p. 300.
- J. L. Wilber and G. M. Whitesides, in *Nanotechnology*, G. Timp, ed., Springer-Verlag, Berlin, 1999, Chapter 8

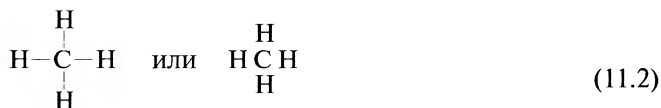
### 11.1. Введение

Наночастицы можно получить из больших органических молекул различных типов, а также из полимеров, состоящих из органических блоков, и в этой главе описаны некоторые такие наноструктуры. Органическими называют соединения, содержащие атом углерода (С). Немногими исключениями являются угарный газ (СО), углекислый газ (СО<sub>2</sub>) и карбонаты (например, СаСО<sub>3</sub>), которые классифицируются как неорганические соединения. Почти все органические соединения также содержат атомы водорода (Н), а те, которые состоят только из углерода и водорода, называются углеводородами.

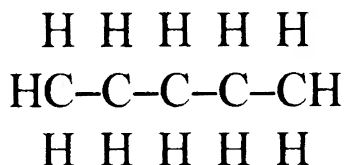
Прежде чем перейти к обсуждению органических наночастиц следует рассмотреть небольшой вводный материал о некоторых основных концепциях химии, которые будут использоваться в дальнейшем. Углерод имеет валентность 4, а водород — валентность 1, таким образом, их можно записывать в форме:



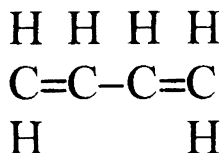
где горизонтальные (—) и вертикальные (|) черточки означают химические связи. Соединение метан, СН<sub>4</sub>, структурная формула которого может быть записана двумя способами:



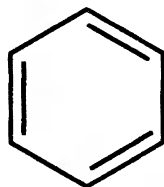
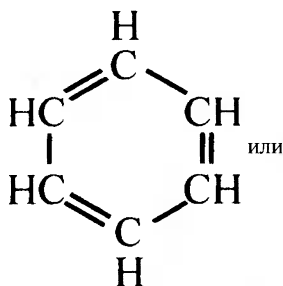
— одно из простейших органических соединений. На рис. 11.1 представлены примеры структурных формул других углеводородов. В линейной молекуле пентана С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub> все связи одинарные, а в бутадиене С<sub>4</sub>Н<sub>6</sub>, соединении с π-связью, одинарные и двойные связи чередуются. Простейшее ароматическое, или по-другому циклическое соединение с π-связями, то есть молекула с чередующимися одинарными и двойными связями — это бензол С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>. Рис. 11.1 показывает два способа, которыми он может быть изображен. Формула бензола может быть записана в виде Нφ, где фенильная группа -φ — это бензольное кольцо в котором отсутствует атом водорода. Таким образом, значок φ заменяет —С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>, а черта обозначает незавершенную химическую связь. Нафталин



Линейный углеводород (пентан)

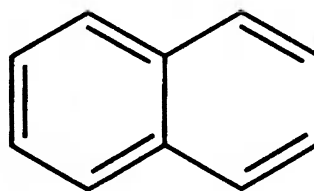


Соединение с  $\pi$ -связями (бутадиен)



или

Бензол



Нафталин

Ароматические соединения



Ацетилен

Диацетилен

**Рис. 11.1.** Примеры органических молекул. Ацетилен и диацетилен выступают в качестве мономеров при образовании полимеров.

( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) – это простейшее сопряженное ароматическое соединение, то есть молекула с несколькими связанными бензольными кольцами. На нижней части рис. 11.1 представлены соединения с тройной связью – ацетилен и диацетилен. Помимо углерода и водорода ароматические соединения могут содержать другие атомы: хлор (Cl), азот (N), кислород (O), серу (S), а также атомные группы или радикалы: амино- ( $-\text{NH}_2$ ), нитро- ( $-\text{NO}_2$ ), кислотные ( $-\text{COOH}$ ) и др.

Особое внимание настоящая глава уделяет результатам экспериментального исследования полимерных наночастиц. Понимание природы их свойств может быть улучшено с помощью компьютерного моделирования. В статье Sumper et al. (2000) приведены некоторые подробности данного подхода.



Если А — это метиловый радикал  $-\text{CH}_3$  а В — это радикал  $-\text{COOCH}_3$ , то образуется полимер — полиметилметакрилат, который упоминается в главах 9 и 12. Обычно он имеет молекулярную массу от  $10^5$  до  $10^6$  г/моль. Поскольку молекулярная масса мономера  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$  составляет 100 г/моль, можно сделать вывод, что в полимере находится от 1000 до 10 000 мономерных звеньев. Полимеры образуются из множества других радикалов: аллила ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ ) и винила ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) и др. Натуральный каучук — это полимер, основанный на молекуле изопрена:



которая имеет две двойных связи. Вторая двойная связь используется для формирования сшивок между соседними линейными полимерными цепочками.

### 11.2.2 Размеры полимерных структур

Полимеры обычно классифицируют по их молекулярной массе. Имея в виду то, что они могут образовывать наночастицы, опишем способы перевода молекулярной массы в размер полимера  $d$ . Объем  $V$  в кубических нанометрах ( $\text{нм}^3$ ) вещества с молекулярной массой  $M_w$  и плотностью  $\rho$  вычисляется по формуле

$$V = 0,001661 \frac{M_w}{\rho} \quad (11.10)$$

где  $M_w$  выражается в г/моль, а  $\rho$  — в г/см<sup>3</sup>. Если форма наночастицы близка к сферической, то приблизительная оценка ее размера, которая называется размерным параметром  $d$ , — это кубический корень из выражения (11.10):

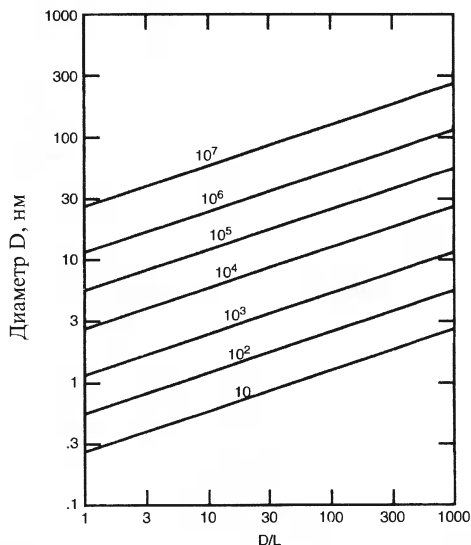
$$d = 0,1184 \left( \frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \text{ нм} \quad (11.11)$$

Это выражение является точным для кубической формы, но оно может быть использовано и для оценки среднего диаметра полимеров различной формы. Если молекула является сферой с диаметром  $D_0$ , то, как известно из стереометрии, ее объем вычисляется как  $V = \pi D_0^3/6$ , и, подставляя это значение в уравнение (11.10), получаем  $d_{\text{СПН}} = D_0 = 0,1469(M_w/\rho)^{1/3}$  нм. Для молекулы цилиндрической формы диаметром  $D$  и длиной  $L$  с таким же объемом как у сферы диаметром  $D_0$  имеем выражение  $\pi D_0^3/6 = \pi D^2 L/4$ , которое дает

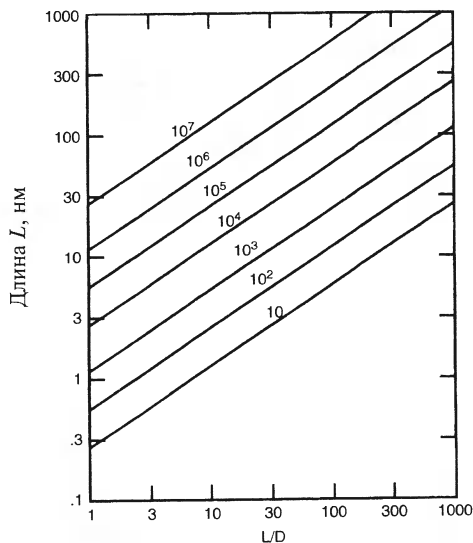
$$D_0 = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/3} (D^2 L)^{1/3} = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/3} D \left( \frac{L}{D} \right)^{1/3} = \left( \frac{3}{2} \right)^{1/3} L \left( \frac{D}{L} \right)^{2/3} \quad (11.12)$$

Эти эквивалентные соотношения позволяют записать выражения для диаметра и длины цилиндра в терминах соотношения длина/диаметр и молекулярной массы молекулы





**Рис. 11.2.** Зависимость диаметра  $D$  цилиндрического полимера от отношения  $D/L$  для молекулярных масс от 10 до  $10^7$  г/моль, как указано на кривых. При построении этих кривых в выражении (11.13) было принято значение плотности  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>.



**Рис. 11.3.** Зависимость длины  $L$  цилиндрического полимера от отношения длина/диаметр ( $L/D$ ) для молекулярных масс от 10 до  $10^7$  г/моль, как указано на кривых. При построении этих кривых в уравнении (11.14) было принято значение плотности  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>.

$$D = 0,128 \left( \frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \left( \frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad (11.13)$$

$$L = 0,128 \left( \frac{M_w}{\rho} \right)^{1/3} \left( \frac{L}{D} \right)^{2/3} \quad (11.14)$$

где  $D$  и  $L$  имеют размерность нанометров. Эти выражения отображены на рис. 11.2 и 11.3 для  $D > L$  и  $L > D$ , соответственно. Эти рисунки можно использовать при оценке размеров плоских или вытянутых полимеров, если известны их молекулярная масса, плотность и соотношение длина/диаметр. Кривые на этих графиках были построены для плотности  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>, но поправку на плотность сделать легко, так как плотность большинства полимеров близка к 1. Типичные полимеры имеют молекулярную массу в диапазоне от  $10^4$  до  $10^7$  г/моль.

## 11.3. Нанокристаллы

### 11.3.1. Ароматические соединения

Большое количество работ посвящено получению, испытанию и применению неорганических нанокристаллов, особенно полупроводникового типа, таких как

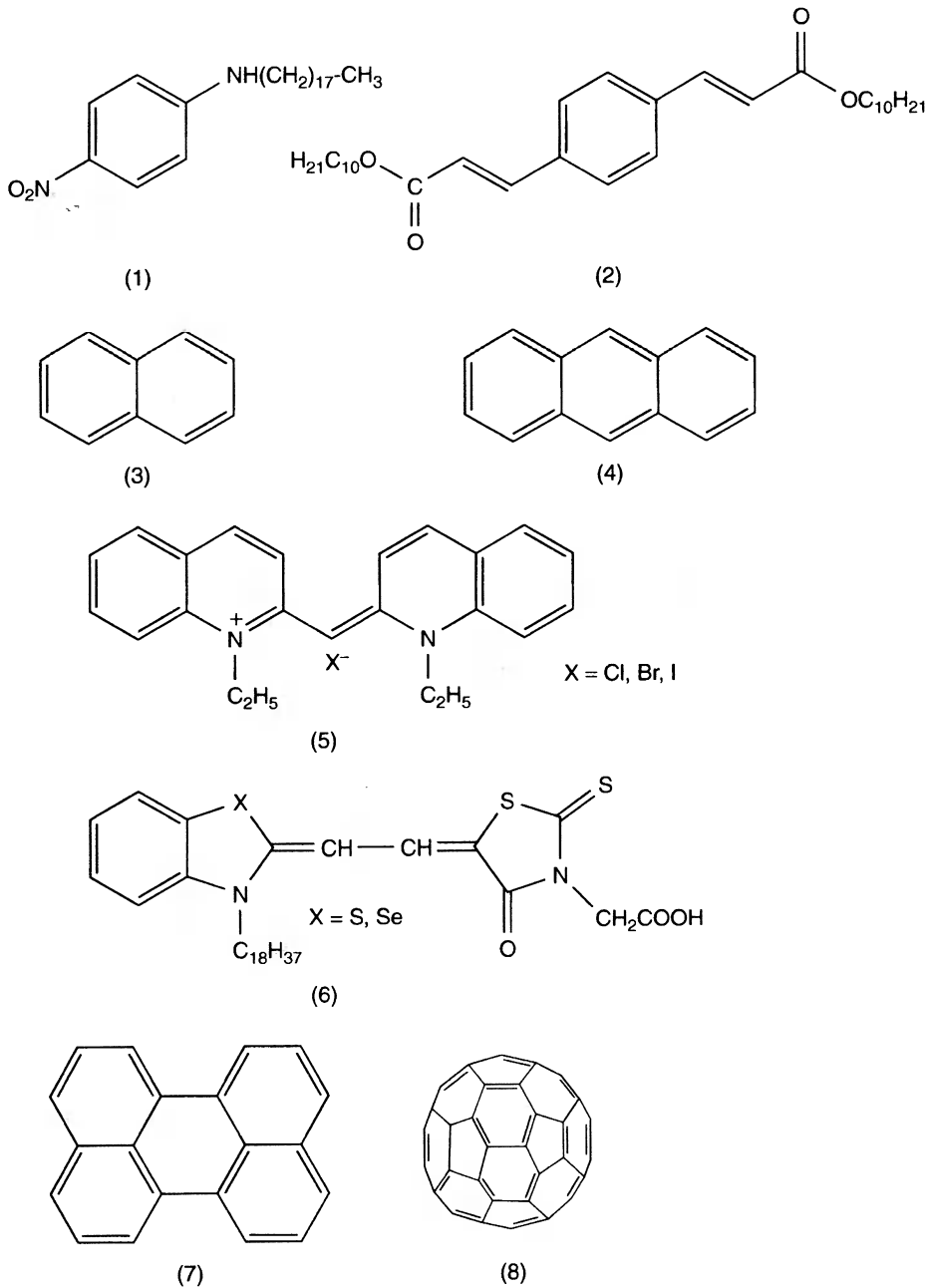
CdS, CdSe и GaAs, а также стекол с примесями Ag и Au. На изучение органических нанокристаллов было затрачено гораздо меньше усилий. Примеры некоторых органических соединений, использованных Kasai et al. (2000) для получения нанокристаллов, приведены на рис. 11.4. Соединения, перечисленные в верхней части Таблицы 11.1, были получены репреципитатным способом, заключающимся в разведении обогащенного раствора слабым растворителем, которым обычно является вода, во время интенсивного перемешивания, например, ультразвукового. Сразу после разбавления в растворе присутствуют очень мелкие капли, собирающиеся затем в дисперсные кластеры, в которых происходят процессы зародышеобразования и роста, пока в конце концов не образуются нанокристаллы.

**Таблица 11.1.** Нанокристаллы, полученные рекристаллизацией четырех соединений с  $\pi$ -связями, показанных на рис. 11.4, и четырех диацетиленовых полимеров с боковыми цепями, показанных на рис. 11.7

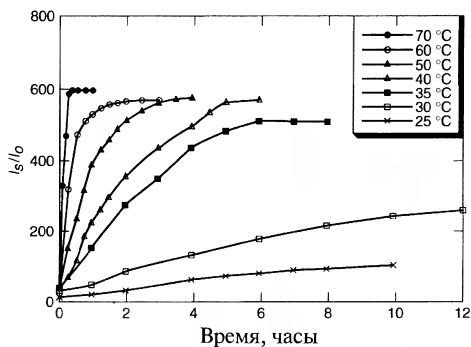
Вещество	Тип	Размер кристаллов
Антрацен C14H10	Соединение с $\pi$ -связями	150 нм – 1 мкм
РiC	Соединение с $\pi$ -связями	200 – 300 нм
Перилен C20H12	Соединение с $\pi$ -связями	50 – 200 нм
Фуллерен C60	Соединение с $\pi$ -связями	200 нм
4-BCMU	Полидиацетилен	200 нм – 1 мкм
DCHD	Полидиацетилен	15 нм – 1 мкм
DCHD	Полидиацетилен	волокно длиной 1 мкм и диаметром 60 нм
14-8ADA	Полидиацетилен	15 – 200 нм

После образования кристалликов они начинают рассеивать свет, и его интенсивность  $I_s(t)$ , отнесенная к интенсивности падающего излучения  $I_0$ , может быть использована для контроля скорости роста нанокристаллов во времени  $t$ . На рис. 11.5 изображена зависимость нормированной интенсивности рассеянного света  $I_s(t)/I_0$  от времени, которая доказывает, что рост происходит тем быстрее, чем выше температура. Эта временная зависимость  $I_s(t)/I_0$  подчиняется выражению  $[1 - \exp(-\alpha_{app}t)]^2$ , где постоянная скорости роста  $\alpha_{app}$  зависит от температуры как показано на рис. 11.6. Линейный характер аррениусовской зависимости дает возможность определить активационную энергию процесса роста кристаллов, составляющую для нанокристаллов перилена 68 кДж/моль. Размером кристаллитов можно управлять, изменяя концентрацию, температуру и процедуру смешивания, а также используя поверхностно-активные вещества, которые видоизменяют поверхность частиц или уменьшают поверхностное натяжение раствора. В случае перилена размер образующихся нанокристаллов почти один и тот же для роста при различных температурах.

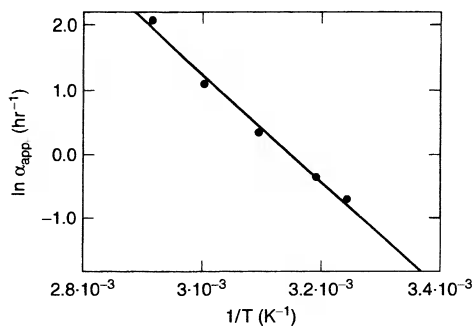
Многие органические соединения с  $\pi$ -связью в монокристаллах и тонких пленках проявляют нелинейные оптические свойства третьего порядка, что дает возможность использовать их для преобразования видимого света в ультрафиолетовое излучение. Кроме того, они имеют очень маленькое время отклика на изменение интенсивности света. Это позволяет применять их для переключения



**Рис. 11.4.** Химические структуры органических соединений с  $\pi$ -связью, используемых для получения органических нанокристаллов: 1) – N-октадецил-4-нитроанилин, 2) – дидецил-1,4-фенилендиакрилат, 3) – нафталин, 4) – антрацен, 5) – псевдоцианиновый роданиновый краситель (PIC), 6) – мероцианиновый роданиновый краситель, 7) – перилен



**Рис. 11.5.** Рост интенсивности рассеянного света  $I_s(t)/I_0$  от частиц перилена, взвешенных в воде, при различных температурах в процессе образования нанокристаллов по репреципитатному механизму, где  $I_0$  — интенсивность падающего света.

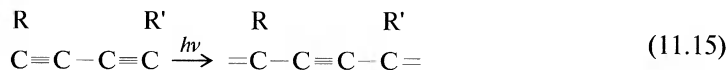


**Рис. 11.6.** Температурная зависимость логарифма константы скорости роста  $\alpha_{app}$  периленовых нанокристаллов в аррениусовских координатах. Угол наклона этой прямой позволяет определить активационную энергию для роста кристаллов при репреципитаном процессе.

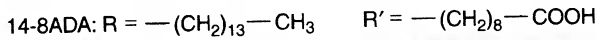
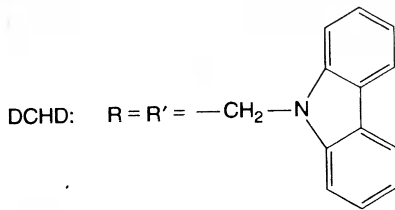
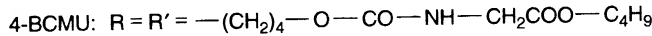
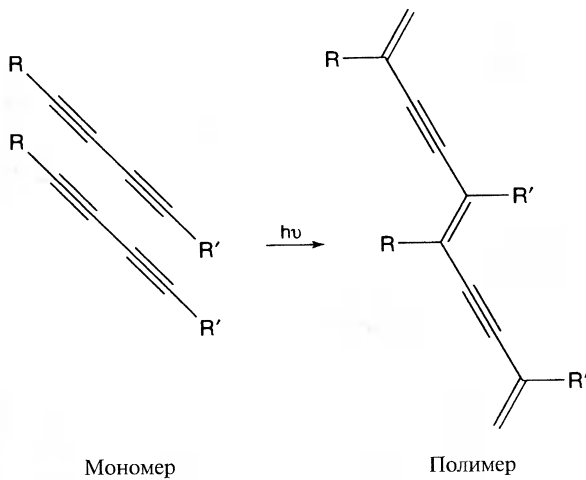
светового луча между состояниями «включено» и «выключено» в электрооптическом затворе (ячейке Керра), в котором приложение сильного электрического поля активирует двулучепреломление. Монокристаллы, содержащие связанные полимерные цепи, растянутые вдоль всей длины кристалла, могут быть удобным материалом для разработки молекулярных устройств. Экситонная спектроскопия нанокристаллов перилена, пирена и антрацена обнаруживает эффект квантовой локализации, обсуждаемый в главе 9. В объемных кристаллах перилена можно возбудить автолокализованные экситоны, которые обеспечивают люминесценцию на длине волны  $\lambda = 560$  нм. Однако в нанокристаллах люминесценция свободных экситонов наблюдается со сдвигом длины волны в область от  $\lambda = 470$  до 482 нм при изменении их размеров от 50 до 200 нм.

### 11.3.2. Полидиацетиленовые соединения

Нанокристаллы, поименованные внизу Таблицы 11.1, были получены рекристаллизацией полидиацетиленового полимера. Его основой является диацетиленовая молекула, которая имеет структуру, показанную в нижней части рис. 11.1. Исходная структура  $RC\equiv C-C\equiv CR'$  и примеры групп R и R' даны на рис. 11.7. Мономер для синтеза полимера образуется посредством обмена тройных и одинарных связей следующим образом:



где получающаяся открытая связь (=) на концах структуры используется для присоединения последующих мономеров друг к другу во время полимеризации. Процесс полимеризации в твердом состоянии можно индуцировать нагреванием,



**Рис. 11.7.** Химические структуры диацетиленовых мономеров, используемых для получения полиацетиленовых нанокристаллов.

ультрафиолетовым излучением,  $\gamma$ -излучением, что обозначено символом  $h\nu$  в уравнении (11.15). Основная цепь полимера образована и поддерживается системой чередующихся одинарных, двойных и тройных связей. Как в твердом состоянии, так и в растворе, полимеры диацетилена демонстрируют многие яркие цвета: красный, желтый, зеленый, синий и золотистый.

Диацетиленовые полимеры могут образовывать совершенные кристаллы в твердом состоянии, причем каждая полимерная цепочка пронизывает кристалл от одного его конца до другого. Это происходит в том случае, когда размер кристалла меньше характерной длины полимера в объемном материале, что и является причиной зависимости молекулярной массы полимера от размера нанокристалла. Типичная молекулярная масса составляет  $10^6$  г/моль. На рис. 11.8 изображен 130-нанометровый прямоугольный монокристалл полимера 4-BCMU, химическая структура которого показана на рис. 11.7. Обнаружено, что соединение DCHD (см. рис. 11.7) образует как нанокристаллы, типа изображенного на рис. 11.8, так и нановолокна длиной около 7 мкм и диаметром ~60 нм.

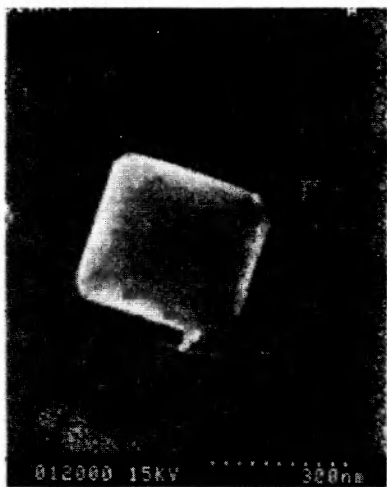
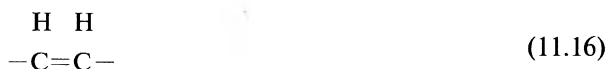
Эти материалы имеют ряд важных применений, например, в нелинейной оптике. Маленькие нанокристаллы полидиацетиленового соединения DCHD демонстрируют квантовые размерные эффекты, в частности, экситонные пики поглощения наблюдаются на длинах волн 640, 656 и 662 нм для 70-, 100- и 150-нанометровых кристаллов соответственно. С увеличением размера частицы проявляется ожидаемое смещение пиков в сторону более низких энергий (т.е. более длинных волн).

## 11.4. Полимеры

### 11.4.1. Проводящие полимеры

Многие наночастицы, например, частицы золота Au55, приготавливаются из металлов, которые в объемном виде являются хорошими проводниками электричества. Существуют и полимеры, которые хорошо проводят электричество, например, полиацетилен. Их называют проводящими полимерами или образно – органическими металлами. Многие полимеры, основанные на полианилине, по положению в электрохимическом ряду, который располагает вещества в порядке их электрохимических потенциалов или склонности к окислению, близки к серебру.

Ацетилену  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  соответствует мономерное звено



**Рис. 11.8.** Изображение поли(4-BCMU) монокристаллов размером около 200 нм, полученное методом сканирующей электронной микроскопии.

образующее в результате полимеризации  $[-\text{CH}=\text{CH}-]_n$ . Другие примеры соединений, образующих проводящие полимеры, – это производная бензола анилин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , который также может быть записан в виде  $\phi\text{NH}_2$ , и два соединения с пятичленными кольцами – пиррол ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ ) и тиофен ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ). Структура тиофена показана на рис. 10.20, а пиррол имеет аналогичную структуру, в которой атом серы замещается атомом азота, связанным с водородом. Во всех этих молекулах двойные химические связи чередуются с одинарными, и, следовательно, они способны образовывать полимеры с  $\pi$ -связью. Углеродные  $\pi$ -связи в ориентированных полимерных цепях обеспечивают канал для движения электронов проводимости, что спо-

способствует повышению электрической проводимости отдельных полимерных наночастиц. Поляроны (окруженные фононными облаками электроны) могут также вносить вклад в их проводимость. Однако макроскопическое сопротивление среды зависит не только от проводимости отдельных областей, но и от структуры материала в целом. В результате для полимерных проводников эффективная проводимость значительно уступает по величине проводимости отдельных хорошо проводящих участков.

Wessling (2000) предложил объяснение высокой электропроводности проводящих полимеров таких, как полиацетилен и полианилин, используя данные электронной сканирующей микроскопии об их наноструктуре. Основные элементы этой структуры – первичные частицы с высокопроводящим ядром диаметром  $\cong 8$  нм, окруженные аморфным непроводящим слоем толщиной 0,8 нм такого же состава  $[C_2H_2]_n$  (рис. 11.9). Отдельные частицы объединены в сети, содержащие 30-50 частиц, с разветвлениями примерно через каждые 10 частиц. Несколько наночастиц изображены с удаленными верхними половинами, чтобы показать внутреннее проводящее ядро и окружающий его аморфный слой. Электропроводность внутри каждой частицы имеет квазиметаллический характер, а между ними осуществляется туннелированием электронов через внешний аморфный слой от одной частицы к другой. Таким образом, объемные проводящие полимеры действительно являются наноматериалами, потому что характерные размеры их микроструктуры составляют  $\cong 10$  нм. Во многих случаях оказывается проще изготовить проводящие полимеры с размерами частиц в области нанометров, чем обычные металлические частицы таких размеров.

Полианилин и его аналоги при приложении определенного напряжения или воздействии соответствующих химикатов меняют цвет; то есть они являются электрохроматическими и хемохроматическими. Это делает возможным их использование в светодиодах. Другие перспективные применения: окончательная обработка поверхности печатных плат, антикоррозионная защита металлических поверхностей, полупрозрачные антистатические покрытия для электронных изделий, полимерные гальванические элементы и электромагнитное экранирование.

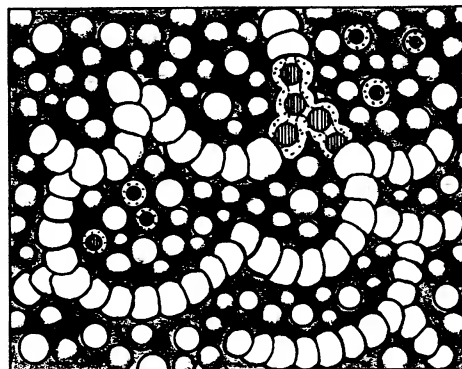
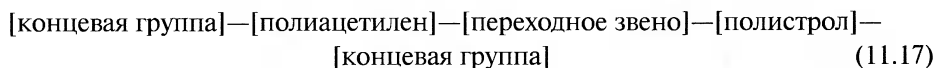


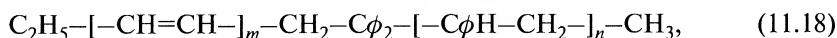
Рис. 11.9. Схема структуры проводящего полимерного материала, содержащего полиацетиленовые наночастицы диаметром  $\cong 9.6$  нм. Верхние половины нескольких наночастиц удалены для того, чтобы показать высокопроводящее ядро диаметром  $\cong 8$  нм с квазиметаллической проводимостью и плохо проводящую аморфную оболочку толщиной  $\cong 0.8$  нм. Эта иллюстрация реконструирована на основе данных сканирующей электронной микроскопии.

### 11.4.2. Блок-сополимеры

Полимер — это очень большая молекула, состоящая из цепочки мономеров, объединенных в определенную последовательность. Сополимер — это макромолекула, содержащая два или более типов мономеров, а блок-сополимер содержит эти основные типы элементов в виде длинных последовательностей одинаковых мономеров, называемых блоками (Liu 2000). Особо интересен диблоковый сополимер  $(A)_m(B)_n$ , который содержит линейную последовательность из  $m$  мономеров типа А, объединенных через переходный сегмент с линейной последовательностью из  $n$  мономеров типа В. Примером диблокового полимера является полиацетилен — переходный сегмент — полистирол со следующей структурой



В частном случае он может быть представлена в более подробном виде как

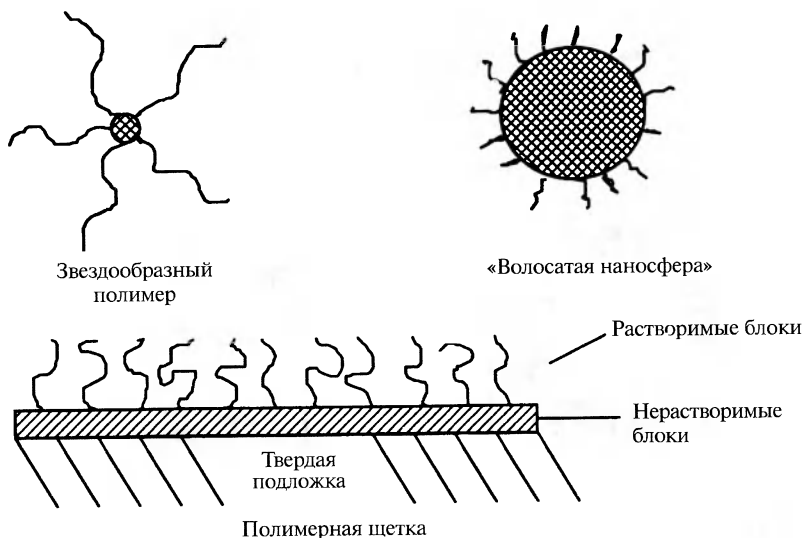


где концевыми группами были выбраны радикалы этила  $-C_2H_5$  и метила  $-CH_3$ , а переходным звеном, соединяющим две полимерных последовательности, — химическая группа  $-CH_2-C\phi_2-$ . Для практического применения важнее более сложные сополимеры, содержащие несколько или много мономерных последовательностей.

При подходящих условиях отдельные полимеры могут самосборкой образовывать сополимеры. Во многих случаях один компонент полимера растворяется в воде, а другой — нет. Некоторые образцы наноструктур, созданных из сополимеров, — «волосатые наносферы», звездообразные полимеры и полимерные щетки — показаны на рис. 11.10. Наносферы могут быть построены из одного длинного полимера  $(A)_m$ , который сворачивается с образованием поперечных связей между соседними фрагментами, придавая сфере жесткость. Выступы на поверхности наносферы состоят из другого сополимера  $(B)_n$ , прикрепленного к сферической поверхности из полимера  $(A)_m$ . Если длины выступов, образованных  $(B)_n$ , малы по сравнению с диаметром сферы, наноструктура называется «волосатая наносфера», а если сфера мала, а выступающие части длинные — звездообразным полимером. Если наносфера полая, то нити полимера  $(B)_n$  могут также выступать из внутренней поверхности сферической оболочки. Из сополимеров можно создать структуры, напоминающие мицеллы, обсуждаемые в параграфе 12.4.2.

Звездообразные полимеры используются в промышленности для того, чтобы улучшить механические свойства расплавленных пластмасс. «Волосатые наносферы» начали использовать как в дисперсной форме, так и в форме твердых микрочастиц для удаления из воды органических примесей. Полимерные щетки эффективны при диспергировании латекса и пигментных частиц краски. Наноструктуры, состоящие из блок-сополимеров, выступают в качестве катализаторов при производстве наноразмерных электронных устройств и находят применение





**Рис. 11.10.** Изображение звездообразного полимера (вверху слева), «волосатой наносферы» (вверху справа) и полимерной щетки (внизу).

в процессах очистки воды. Otsuka et al. (2001) показали, что блок-сополимеры, адсорбирующиеся на поверхности в виде щетки или мицелл, обеспечивают мощный инструмент управления характеристиками поверхностей и границ раздела. Пример из этой статьи описан в параграфе 11.5.4. Ожидаются новые применения блоксополимеров, особенно биомедицинского назначения.

## 11.5. Супрамолекулярные структуры

### 11.5.1. Структуры с переходными металлами

Супрамолекулярные структуры – это большие молекулы, образованные группировкой или связыванием нескольких меньших молекул. В этом разделе будет обсуждаться работа Stang и Olenyuk (2000), касающаяся сборки супрамолекулярных структур с высокой степенью симметрии в виде молекулярных квадратов, которые содержат переходные металлы. Аналогичные конструкции были синтезированы в форме равносторонних треугольников, пятиугольников, шестиугольников и даже трехмерного октаэдра. Зачастую эти конфигурации могут образовываться в результате процесса самосборки. Использование процедуры самосборки в промышленности может привести к понижению себестоимости химических продуктов.

Квадратные супрамолекулярные структуры могут быть получены путем синтеза угловых подгрупп с последующим их присоединением к линейным подгруппам или к другим угловым подгруппам, как это изображено на рис. 11.11. Первый

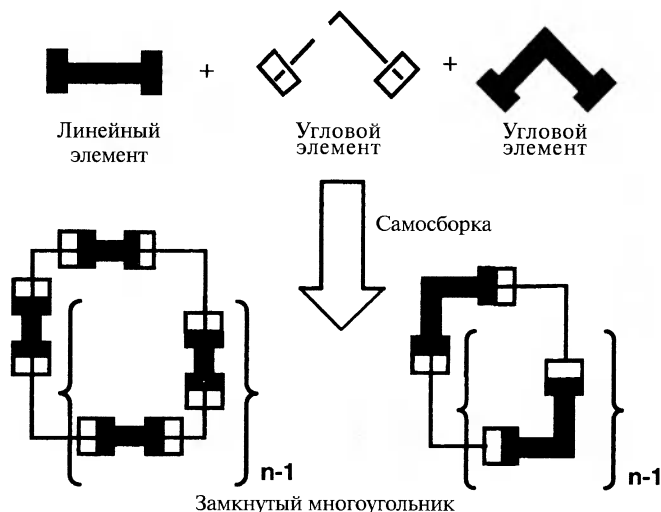


Рис. 11.11. Замкнутые многоугольники (внизу), построенные из конструктивных блоков (вверху) с использованием линейных и угловых элементов (внизу слева), и двух типов угловых элементов (внизу справа).

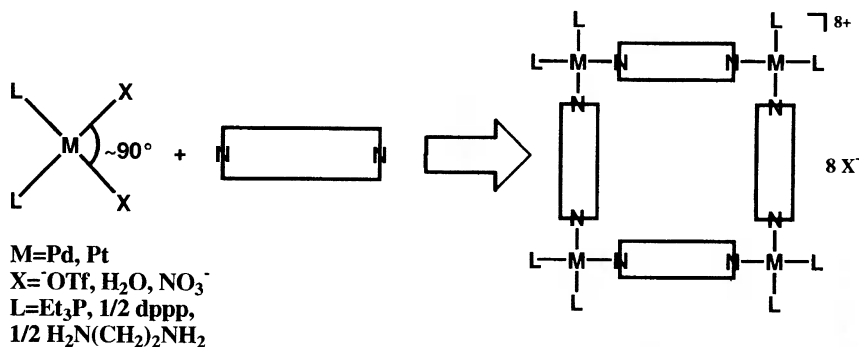
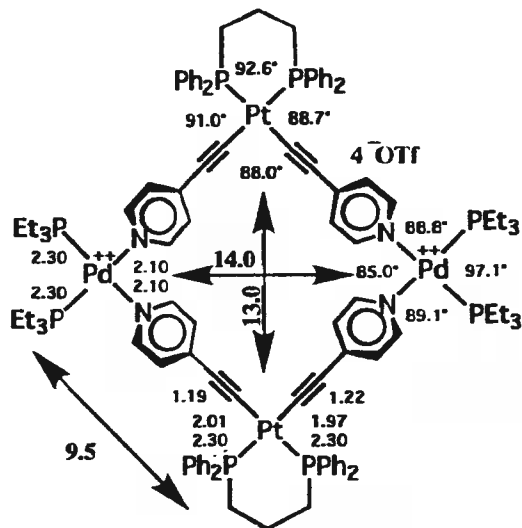


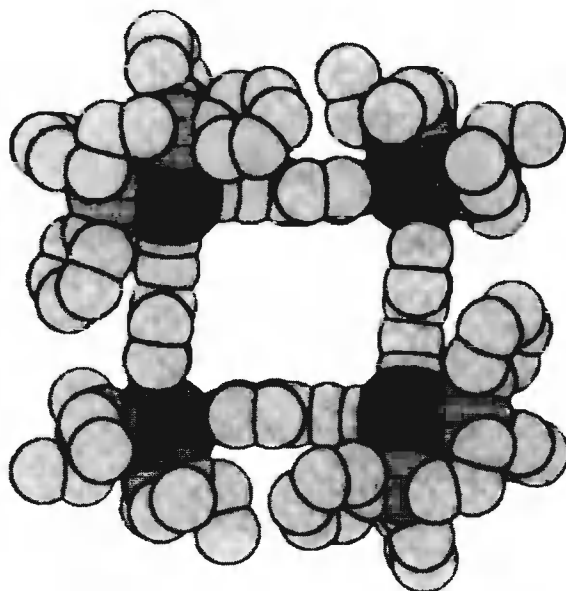
Рис. 11.12. Программируемая самосборка четырех линейных и четырех  $90^\circ$  угловых элементов в молекулярный квадрат.

процесс, изображенный на рис. 11.12, использовался для получения конструкции, показанной на рис. 11.13, в которой переходными металлами являются палладий (Pd) или платина (Pt). Восемь близлежащих однозарядных противоионов  $^- \text{OSO}_2\text{CF}_3$  компенсируют два положительных элементарных заряда (+2) каждого из четырех ионов металла  $M^{2+}$ . Второй процесс образования молекулы, близкой к квадратной, проиллюстрирован на рис. 11.14, а структура получившейся квадратной молекулы изображена на рис. 11.15. На этом рисунке приведены длины и углы связей и показано, что расстояния Pd—Pd и Pt—Pt составляют 1,4 и 1,3 нм соответственно. И опять, два положительных заряда ионов Pd компенсируются четырьмя противоионами  $^- \text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Общая геометрия центрального квадрата практически плоская, с незначительными отклонениями от идеальной плоскости.





**Рис. 11.15.** Молекулярный квадрат, образованный процессом самосборки, который показан на рис. 11.14. Приведены длины связей, углы между ними и межатомные расстояния, выраженные в ангстремах, данные о которых были получены путем рентгеновской дифракции на монокристаллах. Символ Et обозначает группу этила —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Ph — группу фенила —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Общий заряд структуры +4 скомпенсирован четырьмя противоионами —OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.



**Рис. 11.16.** Пространственная модель молекулярного квадрата, представленного на рис. 11.15, построенная на основе данных рентгеновской дифракции.

## 11.5.2. Дендритные молекулы

Все знакомы с ветвящейся структурой дерева, когда от основного ствола отходят несколько больших веток, каждая из которых образует меньшие ветки и т. д. Корни дерева демонстрируют аналогичный ветвистый тип роста. Такой тип структуры является фрактальным, а связанная с ним размерность имеет не целочисленное значение, например, 2 или 3, а дробное. Существуют молекулы, называемые дендритами или каскадными молекулами потому, что они образуются в каскадном процессе (смотри подробности у Archut и Vogtle (2000)).

Схема получения дендритов, приведенная на рис. 11.17, начинается с трех различных соединений диамина: самого диамина ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ), *m*-фенилендиамина, и 2,6-диаминопиридина. Сначала исходное соединение  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{NH}_2$  вступает в реакцию с винилицианидом ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ), замещающим атомы водорода в амино-группах ( $\text{NH}_2$ ) на циано-группы  $\text{CN}$ , в результате чего образуется дицианпроизводное  $(\text{CN})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{CN})_2$ . Это соединение затем вступает в реакцию

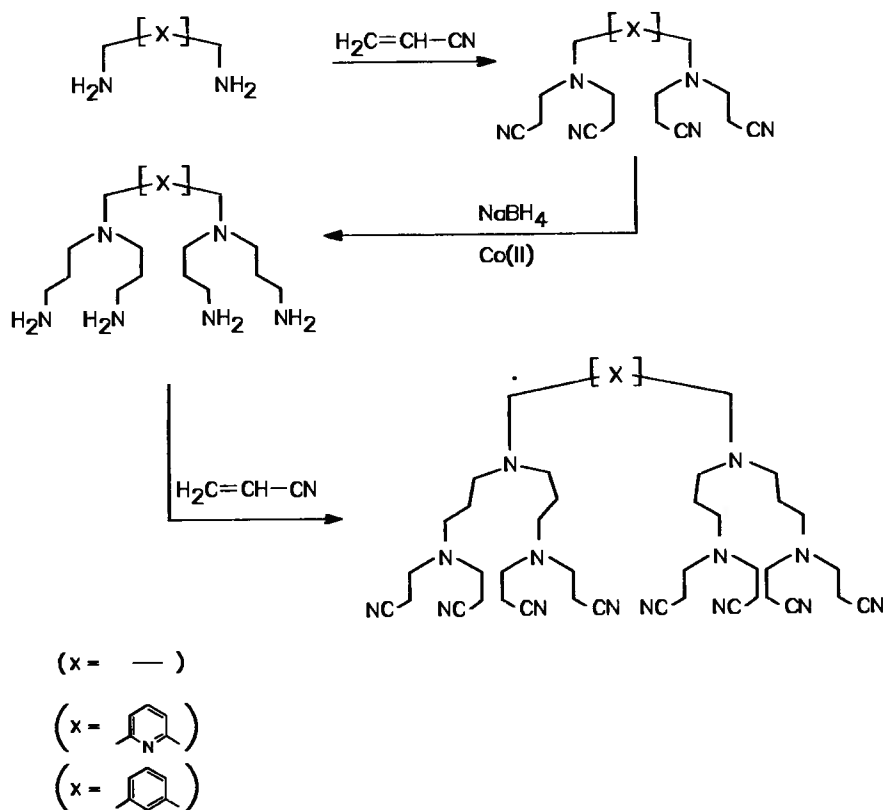


Рис. 11.17. Схема пошаговой самосборки полиаминовых дендритов посредством чередующихся этапов замены атомов водорода в аминогруппах на группы цианида ( $-\text{NH}_2 \Rightarrow -\text{N}(\text{CN})_2$ ) и этапов добавления атомов водорода к азоту цианида ( $-\text{CN} \Rightarrow -\text{CNH}_2$ ).

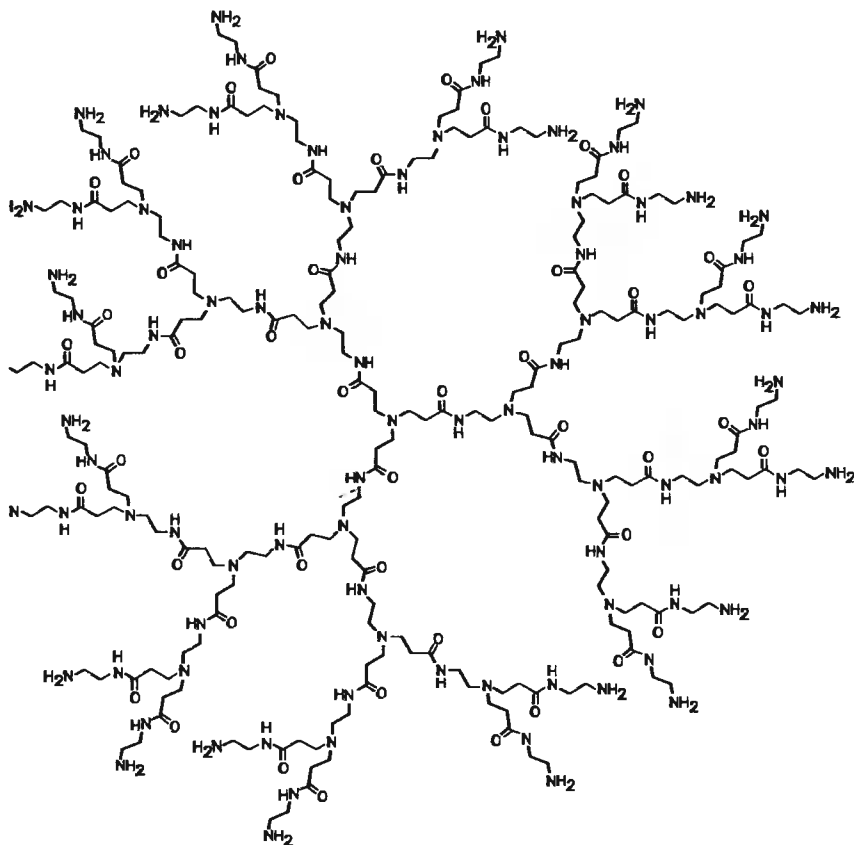


Рис. 11.18. Пятое поколение полиаминового дендрита (PAMAM).

с боргидридом натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), катализируемую ионами  $\text{Co}^{2+}$ , с образованием соединения  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{N}-\text{X}-\text{N}(\text{NH}_2)_2$  – второго поколения дендритной итерационной последовательности. Далее цикл повторяется. Принято называть полимер, полученный за две итерации, соединением третьего поколения. Химические структуры X в *m*-фенилен и 2,6-пиридин разновидностях первоначального диаминового соединения  $\text{H}_2\text{N}-\text{X}-\text{NH}_2$  показаны в левой нижней части рис. 11.17.

Рис. 11.18 дает еще один пример полиаминового дендримера (PAMAM). Для оценки размера дендримера, подобного этому, можно использовать кристаллографические данные Wuskoff (1966) для трех обыкновенных (т.е. неразветвленных) алифатических соединений  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n = 8, 18, 36$ . Средние поперечные размеры элементарной ячейки составляют  $a_0 = 0,415$  нм и  $b_0 = 0,496$  нм, что соответствует площади поперечного сечения  $a_0 b_0 = 0,206$  нм<sup>2</sup>. Длина одной ячейки  $c_0$  пропорциональна числу атомов углерода  $n$  и имеет среднее значение 0,137 нм на один атом углерода. Это согласуется с расстояниями ~2,2 нм в самособранном монослое ундекантиола  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{S}-]$ , обсуждавшегося в параграфе 10.1.3. Каждый мономер PAMAM содержит пять атомов углерода и два атома водорода,

что соответствует  $n = 7$  и дает длину 0,96 нм. Изгиб в точках бифуркации (ветвления) увеличивает радиус примерно на 1,3 нм с каждым поколением, что дает в итоге 13 нм для 10 поколений. Таким образом, дендриты этого типа имеют характерные для наночастиц размеры.

Дендриты, обсуждавшиеся до сих пор, были структурами, у которых после каждого ветвления число концевых групп удваивается. Полиамин, изображенный на рис. 11.17, растет согласно последовательности 2, 4, 8, 16, ..., а полиамидамин, представленный на рис. 11.18, — согласно последовательности 3, 6, 12, 24, .... Это непрерывное умножение называется дивергентным ростом, а процесс — дивергентным синтезом. Каждый главный ветвящийся комплекс, выходящий из ядра, называется клином, то есть дендрит полиамина имеет два клина, а полиамидамина — три клина. Таким образом, типичный дендрит состоит из центрального ствола плюс два, три или более клиньев, каждый из которых заканчивается внешней областью, или периферией, состоящей из концевых групп.

Поскольку этапы синтеза дендримера повторяются (как это происходит в случае диамина, с чередующимися винилцианидными/натрий-борогидридными реакциями, показанными на рис. 11.17), процесс роста, приводящий к окончательному расположению концевых групп, подобен процессам самосборки, обсуждавшимся в главе 10. Чтобы получить функционально полезную молекулу, процесс ветвления или бифуркации может быть завершен после нескольких итераций с таким расчетом, чтобы наперед заданные концевые группы обеспечивали определенные свойства. Впоследствии они могут служить местами для присоединения других функциональных групп, например катализаторов, молекулярных переключателей или светочувствительных хромофоров. (Хромофоры — это соединения, которые окрашиваются при облучении видимым или ультрафиолетовым светом.)

Концевые группы дендритов могут содержать каталитические участки и сами по себе. Примером может служить дендрит на карбосилановой основе, построенной из молекул силана  $\text{SiH}_4$  путем замещения атомов водорода в  $\text{SiH}_4$  атомами углерода углеводородных молекул  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Эти длинные цепные углеводородные молекулы показаны на рис. 11.19 зигзагообразными линиями. Концевыми группами такого дендрита являются арил-никелевые комплексы (ароматические соединения, содержащие Ni), находящиеся на периферии карбосилановой основы. Он может, например, катализировать химическую реакцию добавления тетрахлорметана ( $\text{CCl}_4$ ) к мономеру метилметакрилату ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), называемую реакцией Караша. Благодаря большому размеру дендритные катализаторы, подобные изображенному на рис. 11.19, легко выделяются из прореагировавшей смеси по окончании реакции. В случае размещения каталитических участков на существенно меньших молекулах или твердых полимерных подложках осуществить это становится гораздо сложнее. Являясь, по существу, гетерогенными катализаторами, дендриты могут действовать в растворах и как гомогенные катализаторы (см. параграф 10.2.1). Функциональные группы могут находиться и в ядре дендримера. В этом случае окружающая бифуркационная область служит защитой активной группы в ядре.

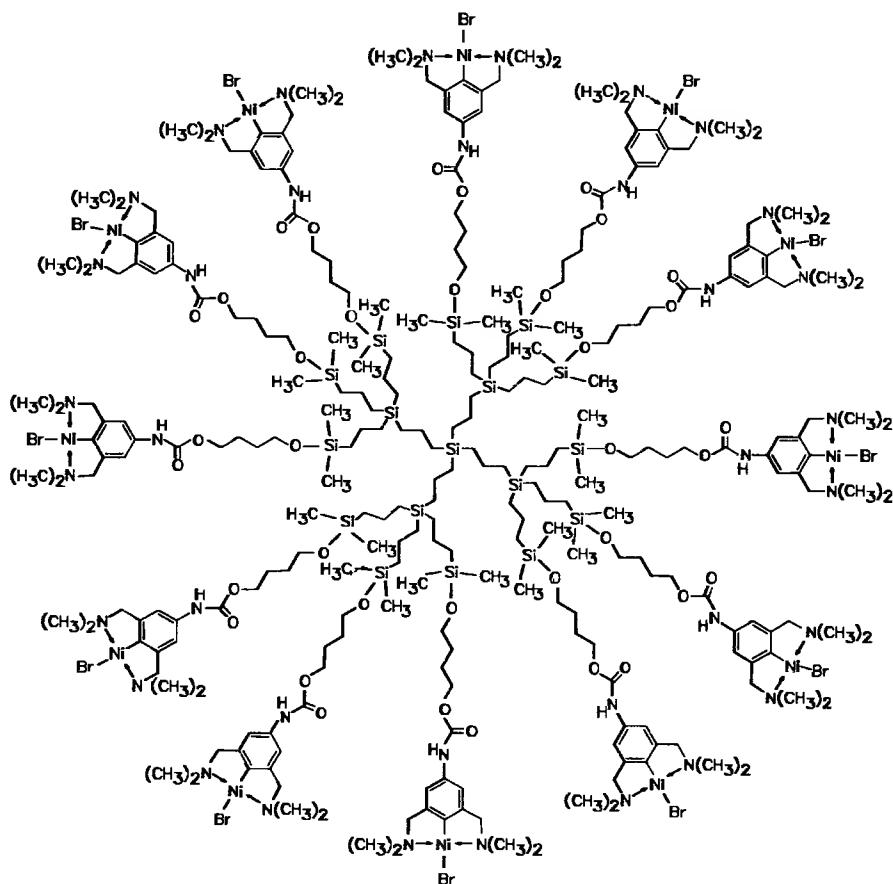
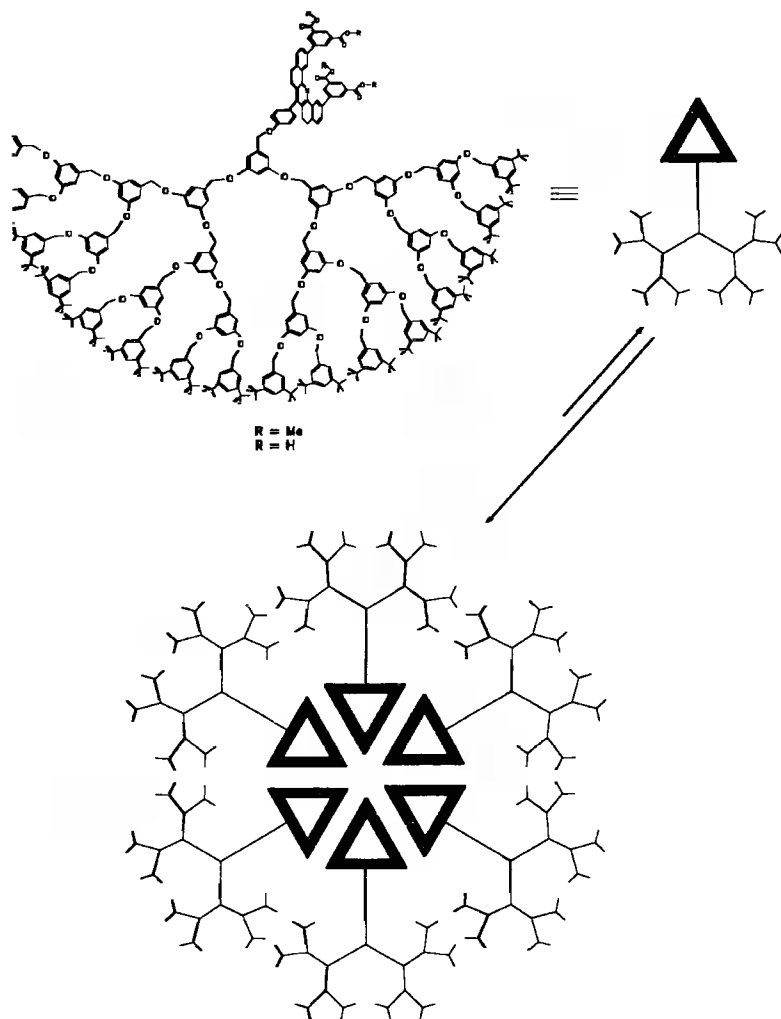


Рис. 11.19. Дендритный катализатор с ядром из кремния и каталитически активными арил-никелевыми функциональными комплексами в качестве концевых групп.

### 11.5.3. Супрамолекулярные дендримеры

Отдельные дендриты можно связывать в более крупные структуры, называемые супрамолекулярными дендритами. Такая процедура объединения называется супрамолекулярной самосборкой. В качестве примера рассмотрим дендрит, изображенный в левой верхней части рис. 11.20. Его ядро состоит из центрального бензольного кольца, связанного со сложным ароматическим полициклическим комплексом, расположенным выше на рисунке, и двух ветвящихся клиньев, показанных под ним. Для упрощения записи этот дендрит обозначается как показано в верхней правой части рисунка, где треугольник, нарисованный жирной линией, символизирует сложный комплекс, прикрепленный к центральному бензольному кольцу. Нижняя часть рисунка показывает супрамолекулярный дендритный комплекс, называемый гексамером, самособранным посредством





**Рис. 11.20.** Изображение шестичленного (гексамерного) супрамолекулярного дендритного комплекса, показывающее структурную формулу индивидуальных компонентов дендрита (вверху слева), символическое обозначение этого же компонента (вверху справа) и окончательную самособранную конфигурацию из шести компонент (внизу).

водородных связей из шести таких дендритов, образующих его клинья. Супрамолекулярные дендритные структуры с большой молекулярной массой были также получены с использованием металлического координирования и водородной связи.

Многие дендриты прочно связывают некоторые растворители, а некоторые могут захватывать такие объекты, как молекулы, радикалы, заряженные части молекул, красители. При разном размере захваченных молекул их можно селективно

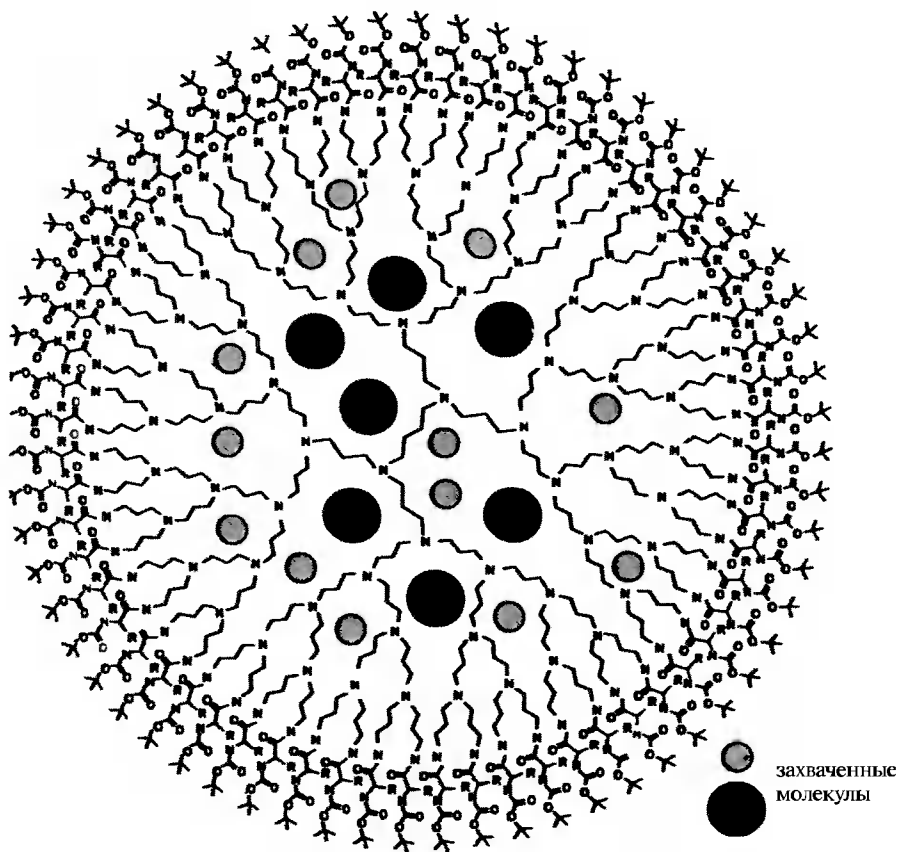


Рис. 11.21 Маленькие и большие инородные молекулы, попавшие во внутренние полости полиаминового дендрита.

освобождать постепенным гидролизом внешних и промежуточных слоев дендримера. На рис. 11.21 изображен дендрит, захвативший два вида молекул. Дендриты этого типа можно использовать для увеличения времени жизни неустойчивых химических молекул.

Тороидальная молекула  $\beta$ -циклодекстрина со структурой, показанной на рис. 11.22, имеет гидрофобную центральную полость, внутренний радиус которой лежит в диапазоне от 0,5 до 0,8 нм (в зависимости от количества элементов D-глюкозила в круговой полимерной цепи).  $\beta$ -циклодекстрин способен захватывать активные молекулы, например, тринитроазеридин и удалять их из сточных вод, чтобы они не загрязняли окружающую среду.

#### 11.5.4. Мицеллы

Мицеллы, описываемые в параграфе 12.4.2 более подробно, — это шарообразные агрегаты молекул, содержащих гидрофобные (избегающие воду) хвосты,

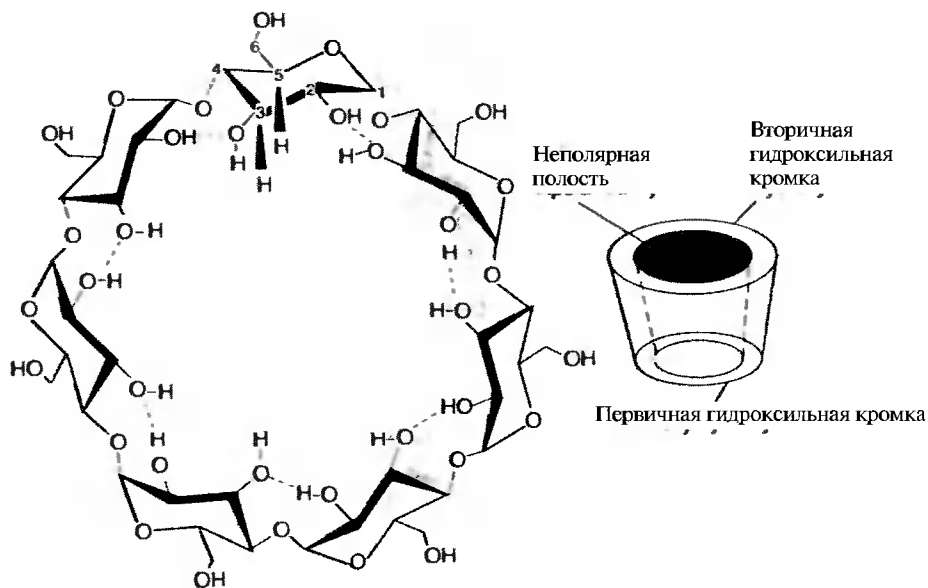


Рис. 11.22 Химическая структура (слева) и схема тороидальной полости (справа)  $\beta$ -циклодекстринового полимера.

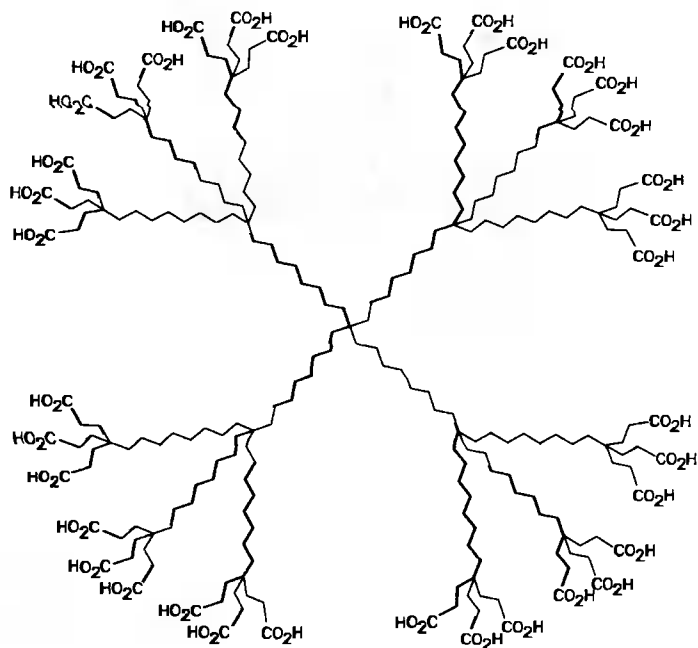
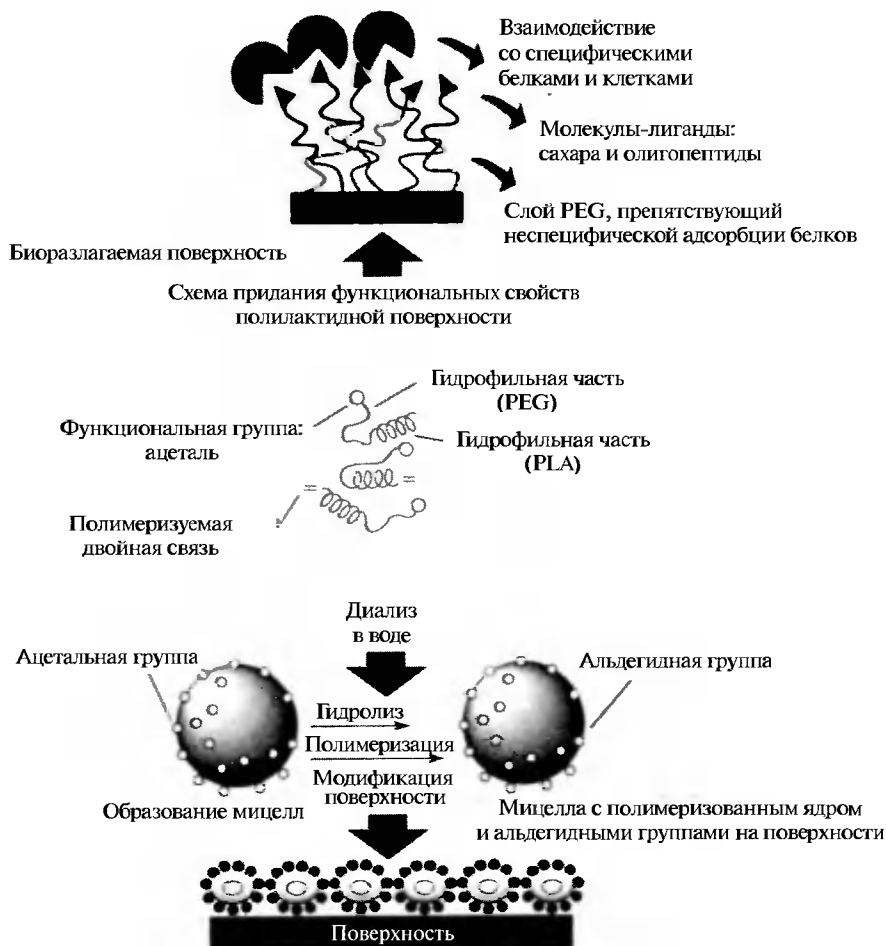
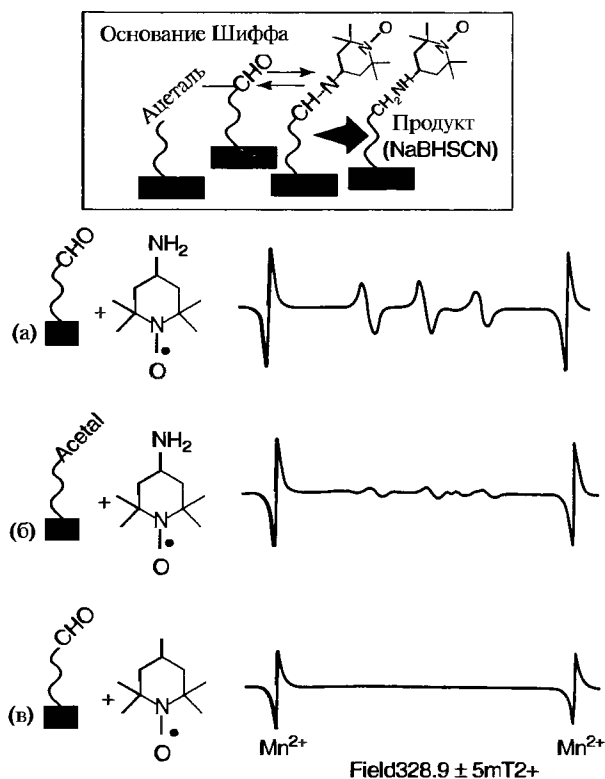


Рис. 11.23. Дендритная мицелла с внутренней структурой из гидрофобных углеводородных цепей, изображенных волнистыми линиями, и гидрофильными кислотными группами  $-\text{COOH}$  по периметру.



**Рис. 11.24.** Схема модификации поверхности агрегатами блок-сополимера на основе полилактида (PLA)/полиэтиленгликоля (PEG). Верхняя часть рисунка показывает, как эти сополимеры образуют PEG слой, препятствующий неселективной адсорбции белков. В центральной части рисунка изображена структура молекул блок-сополимера PLA/PEG. Внизу показано, как эти сополимеры образуют мицеллы, покрывающие и модифицирующие поверхность.

обращенные внутрь, и гидрофильные (ищущие воду) головы, вытягивающиеся наружу к окружающему водному раствору. Были получены дендримеры, эквивалентные мономолекулярным мицеллам, с внутренней частью, в большинстве своем, состоящей из гидрофобных углеводородных цепей, и периферией из гидрофильных концевых групп. На рис. 11.23 показана структура мицеллярного кислотного дендримера, то есть синтетической мицеллы, в которой в качестве концевых гидрофильных выступают группы органических кислот ( $-\text{COOH}$ ).



**Рис. 11.25.** Спектры электронного парамагнитного резонанса PEG-PLA поверхности, содержащей ацетальные или альдегидные группы, полученные в результате введения спиновой метки TEMPO, которая дает характерный триплет линий в ЭПР-спектре. Спектры показаны для трех случаев: а) — когда альдегидная поверхность взаимодействует с 4-амино-TEMPO, б) — когда ацетальная поверхность взаимодействует с 4-амино-TEMPO и в) — когда альдегидная поверхность взаимодействует с TEMPO, в котором отсутствует аминогруппа  $-\text{NH}_2$ . Интенсивные линии на расстоянии 90 мТл друг от друга по краям ЭПР-спектров возникают из-за наличия ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , специально вводимых для калибровки горизонтальной оси.

Также были синтезированы и обращенные дендритные мицеллы с гидрофильной внутренней частью и гидрофобной периферией.

Эту главу следует закончить примером блок-сополимера, из которого можно сформировать покрытие, изменяющее химические свойства подложки. Блок-сополимер образуется из двух связанных друг с другом сегментов. Один из них — это полилактидный (PLA) полимер с двойной полимеризуемой концевой связью, а второй — полиэтиленгликолевый (PEG) полимер с ацетальной функциональной группой  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$  на его внешнем конце, как показано в центральной части рис. 11.24. Полилактидные компоненты взаимодействуют с подложкой,

а полиэтиленгликолевые сегменты образуют наружный слой (верхняя часть рис. 11.24). После такой модификации подложки концевые функциональные группы полиэтиленгликолевых сегментов могут специфическим образом реагировать с определенными протеинами. Нижняя часть рисунка показывает как диализ, или разделение на мембране в водной среде, используется для образования сферических мицелл из блок-сополимера с ацетальными или альдегидными ( $-\text{CHO}$ ) функциональными группами на поверхности. Затем мицеллы можно использовать для модификации поверхности, как показано на рисунке.

Для изучения альдегидных ( $-\text{CHO}$ ) групп на поверхности сополимера использовался электронный парамагнитный резонанс. В качестве спиновой метки брали соединение на основе 2,2,6,6-тетраметил пиперидиноксила (ТЕМРО), сокращенная формула которого приведена на рис. 11.25. Спектральная характеристика спиновой метки, состоящая из трех характерных ЭПР-линий (спектр а) на рисунке), показывает присоединение спиновой метки ТЕМРО к альдегидной группе на конце полиэтиленгликольного (PEG) сегмента на поверхности. В случаях, когда ацетальная поверхность была обработана ТЕМРО до замещения ацетальных групп альдегидными, ЭПР-триплеты были очень слабыми (спектр б), вероятно, вследствие прямой физической адсорбции молекул ТЕМРО на поверхности. Рис. 11.25в показывает, что ЭПР-сигнал спиновой метки не появляется, если альдегидную поверхность обрабатывать разновидностью ТЕМРО, в которой отсутствует аминогруппа ( $-\text{NH}_2$ ). На верхней части рисунка можно видеть, как молекула ТЕМРО связывается с альдегидной ( $-\text{CHO}$ ) группой, расположенной на конце этиленгликольного сополимерного сегмента.

## Литература

- A. Archut and F. Vogtle, «Dendritic Molecules – Historic Development and Future Applications», in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 5, p. 333.
- H. Kasai, H.S. Nalwa, S. Okada, H. Oikawa and H. Nakanishi, «Fabrication and Spectrographic Characterization of Organic Nanocrystals», in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 8, p. 334.
- G. Liu, «Polymeric Nanostructures», in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 9, p. 475.
- H.S. Nalwa, ed., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 5, Organics, *Polymers and Biological Compounds*, Academic Press, Boston, 2000.
- H. Otsuka, Y. Nagasaki and K. Kataoka, *Materials Today* (3), 30, (2001).
- F.J. Owens and S. Bulusu, «Nanoporous Cyclodextrin Polymers for Removal of Contaminant Molecules from Effluents», to be published
- P.J. Stang and B. Olenyuk, «Transition-Metal-Mediated Self-Assembly of Discrete Nanoscopic Species with Well-Defined Shapes and Geometries», in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 2, p. 167.
- B.G. Sumpter, K. Fukui, M.D. Barnes and D.W. Noid, *Materials Today* (2), 323 (2000).
- B. Wessling, «Conductive Polymers as Organic Nanometals», in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 10, p. 501.
- R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 5, Wiley, New York, 1996

## ГЛАВА 12.

# БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

### 12.1. Введение

Традиционно наночастицы или наноструктуры определяют как объекты в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. Таким образом, многие биологические материалы классифицируются как наночастицы. Бактерии, интервал размеров которых находится между 1 и 10 мкм, принадлежит миру мезоскопических масштабов, в то время как вирусы с размерами от 10 до 200 нм находятся в верхней части диапазона наночастиц. Белки, размеры которых обычно лежат между 4 и 50 нм, находятся внизу нанометрового диапазона. Строительные блоки белков — 20 аминокислот, имеют размеры около одного нм каждая, что находится вблизи нижней официальной границы наноструктур. В природе встречается более 100 аминокислот, но только 20 из них используются организмами при синтезе белков. При формировании молекулы белка эти двадцать аминокислот последовательно соединяются друг с другом прочными пептидными химическими связями и образуют длинные полипептидные цепи, содержащие сотни, а в некоторых случаях — тысячи аминокислот. В некотором смысле их можно уподобить нанопроволокам. В результате изгибов и сворачивания полипептидные нанопептиды упаковываются в сравнительно небольшой объем, соответствующий полипептидной наночастице с типичным диаметром в диапазоне 4 — 50 нм. Таким образом, белок — это наночастица, которая представляет собой упакованную определенным образом полипептидную нанопептидную цепь. Генетический материал — дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) также имеет структуру упакованной нанопептиды. Ее строительные блоки — 4 нуклеотида, которые связываются в длинные двойные спиральные нанопептиды. В случае человека ДНК содержат последовательности около  $140 \times 10^6$  нуклеотидов. Таким образом, молекула ДНК — двойная нанопептида, две нуклеотидные нанопептиды закручены друг вокруг друга с периодом 3,4 нм и диаметром 2 нм. Упаковываясь в хромосому около 6 мкм длиной и 1,4 мкм шириной ДНК вынуждена многократно скручиваться и складываться. Сама по себе хромосома не настолько мала, чтобы считаться наночастицей, поскольку ее размеры лежат в мезоскопическом диапазоне.

Для более полного охвата темы частиц нанометровых размеров, вовлеченных в построение биологических структур, рассмотрим как типичный объект человеческое сухожилие, указывая в скобках характерные размеры структурных единиц (Tirell 1994). Назначение сухожилия — прикрепление мускула к кости. С точки зрения биологии, основная строительная единица сухожилия — совокупность

аминокислот (0,6 нм), образующих желатиноподобный белок, называемый коллагеном (1 нм), который свивается в тройную спираль (2 нм). Затем следует тройная последовательность волокнистых или фибриллярных наноструктур: микрофибриллы (3,5 нм), субфибриллы (10–20 нм), и собственно фибриллы (50–500 нм). Масштабы двух последних структурных уровней, а именно групп волокон, называемых связкой (50–300 мкм) и собственно сантиметровых сухожилий лежат далеко за пределами нанометрового диапазона размеров. Размер связки считается мезоскопическим, а сухожилия – макроскопическим. Поскольку наименьшая аминокислота, глицин, имеет размер  $\sim 0,42$  нм, а некоторые вирусы достигают 200 нм, по-видимому, уместно номинально определить биологические наноструктуры как находящиеся в этом диапазоне. Настоящая глава фокусируется на наноразмерных компонентах биологических материалов. Дополнительно также обсуждаются некоторые особые случаи искусственно созданных наноструктур, являющихся важными в биологии. Дополнительное обсуждение биологических наноструктур можно найти в книге «Путешествия в наномир», М. Gross (1999).

## 12.2. Биологические строительные блоки

### 12.2.1. Размеры строительных блоков и наноструктуры

Существует множество способов определения или оценки размерных параметров  $d$  основных биологических строительных блоков, то есть аминокислот для белков и нуклеотидов для ДНК. Если известна кристаллическая структура строительного блока, и кристаллографическая элементарная ячейка содержит  $n$  молекул, тогда можно разделить объем ячейки на  $n$  и взять кубический корень от результата для получения среднего размера:

$$d = \left( \frac{V_U}{n} \right)^{1/3} \quad (12.1)$$

Если кристаллическая структура орторомбическая (см. параграф 3.3), тогда элементарная ячейка – прямоугольный параллелепипед длиной  $a$ , шириной  $b$  и высотой  $c$  с объемом  $V_U = a \cdot b \cdot c$ , что даст для среднего размера молекулы  $d = (a \cdot b \cdot c/n)^{1/3}$ , где  $n$  – число молекул в ячейке. В типичном случае  $n$  равно 2 или 4. Для высокосимметричного тетрагонального случая в этом выражении  $a = b$ , а в кубическом случае при  $n = 1$  имеет место особый результат:  $a = b = c = d$ . Можно также получить размер молекулы путем ее реконструкции на основе известного атомного состава, а также длин и углов между химическими связями составляющих ее атомов.

Другой распространенный путь определения размера биологической молекулы заключается в ее наблюдении в электронный микроскоп, который может обеспечивать изображения, полученные при различных ориентациях молекулы. Этот подход в особенности полезен для больших наноразмерных объектов, та-



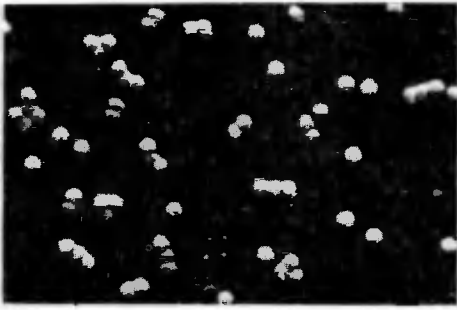


Рис. 12.1. Микрофотография вируса полиомиелита с увеличением 74000 раз.

ких как белки и вирусы. Рис. 12.1 представляет собой микроснимок вируса полиомиелита с увеличением в 74000 раз, а рис. 12.2 — бактериофагов, атакующих бактерию, при увеличении 41580 раз. Бактериофаг — тип вируса, который атакует и заражает бактерии. Бактериофаг, показанный на рис. 12.2, имеет 40 нанометровую голову, прикрепленную к хвосту длиной 100 нм и 13 нм шириной. Длина бактерии на рисунке — 1600 нм, ширина — 360 нм. Эти рисунки подтверждают приведенное выше утверждение о том, что вирусы — это наночастицы, а бактерии — представители мезоскопических структур, поскольку их размеры лежат выше диапазона наночастиц. На рис. 12.3 показаны схемы форм четырех хорошо известных белков с размерами в диапазоне от 4 до 76 нм.

Как было показано в параграфе 11.2.2, размер  $d$  молекулы или наночастицы связан с ее молекулярной массой  $M_w$  и плотностью соотношением

$$d = \left( \frac{V_U}{n} \right)^{1/3} \quad (12.2)$$

где  $M_w$  выражается в г/моль, а  $\rho$  — в г/см<sup>3</sup>. В этой формуле подразумевается, что форма наночастицы близка к сферической, и растяжения или сжатия в любом направлении очень невелики. Если молекула плоская или продолговатая, подобно  $\gamma$ -глобулину или фибриногену, форма которых показана на рис. 12.3, то для получения размера можно использовать рис. 11.2 или 11.3.



Рис. 12.2. Микрофотография бактериофагов, атакующих бактерию, с увеличением 41580 раз.

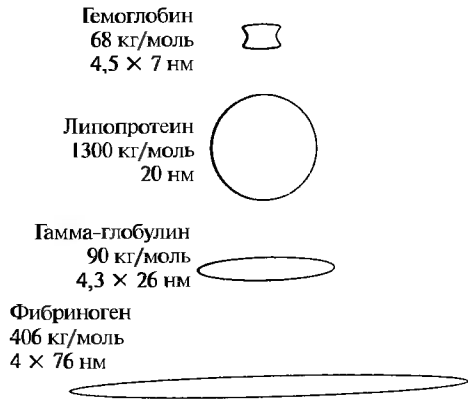


Рис. 12.3. Приблизительные размеры и молекулярные веса четырех белков.

Для вычисления плотности аминокислот и белков могут быть использованы кристаллографические данные. Для аланина, глицина, валина и воды они составляют 1,43, 1,607, 1,316 и 1 г/см<sup>3</sup> соответственно. Структура белков менее компактна, следовательно, для них характерны меньшие значения  $\rho$ , чем для составляющих их аминокислот. На основании этих соображений можно получить следующее приближенное выражение

$$d = 0.12(M_w)^{1/3}, \quad (12.3)$$

которое будет далее использоваться для оценки размеров биологических макромолекул. Например, белок гемоглобин с молекулярной массой  $M_w = 68\,000$  г/моль имеет характерный размер  $d = 4,8$  нм, находящийся в пределах диапазона размеров наночастиц.

Скрученная система полипептидных наноцепей в компактной структуре белка удерживается слабыми водородными и дисульфидными ( $-S-S-$ ) связями, которые могут быть частично оборванными. Между полипептидными сегментами наноцепей остается пустое пространство, так что плотность белка меньше, чем плотность составляющих его аминокислот в кристаллическом состоянии. Это может привести к недооценке размера белка, полученного по уравнению 12.3. Если известен молекулярный вес белка и объем, определенный по данным электронной микроскопии, тогда плотность  $\rho$  (в г/см<sup>3</sup>) может быть определена по формуле, полученной из уравнения 11.10,

$$\rho = 0.001661 \frac{M_w}{V}, \quad (12.4)$$

где молекулярная масса  $M_w$  берется в г/моль, а объем  $V$  — в кубических нанометрах.

В Таблице 12.1 приведен список молекулярных масс и характерных размеров некоторых биологических наночастиц. На рис. 12.3 даны приблизительные молекулярные массы и размеры четырех белков, а в Таблице 12.2 — размеры биологических структур и объектов, размеры которых лежат в области микрометров, т.е. слишком велики для отнесения их к классу наночастиц. Все аминокислоты имеют общую структуру, изображенную на рис. 12.4, с кислотной или карбоксильной группой ( $-COOH$ ) на одном конце, соседним атомом углерода, связанным с атомом водорода, аминогруппой  $-NH_2$ , и группой R, определяющей конкретную



Рис. 12.4. Химическая структура аминокислоты.

аминокислоту. Рис. 12.5 представляет структуры шести аминокислот, включая самую маленькую, — глицин, для которой группа R — это просто атом водорода H и самую большую — триптофан, в котором R — сопряженное двойное кольцо. Структуры нуклеотидных строительных блоков ДНК и РНК представлены в разделе 12.3.1.

**Таблица 12.1.** Типичные размеры различных биологических объектов в нанометровом диапазоне

Тип	Вещество	$M_{\text{w}}$ г/моль	Размер $d$ , нм
Аминокислоты	Глицин (наименьшая аминокислота)	75	0,42
	Триптофан (наибольшая аминокислота)	246	0,67
Нуклеотиды	Цитозин фосфат (наименьшая аминокислота ДНК)	309	0,81
	Гуанин фосфат (наибольшая аминокислота ДНК)	361	0,86
	Аденозин трифосфат (АТФ, источник энергии)	499	0,95
Другие молекулы	Стеариновая кислота $C_{17}H_{35}CO_2H$	284	0,87
	Хлорофилл растений	720	1,1
Белки	Инсулин, полипептидный гормон	6000	2,2
	Гемоглобин, переносчик кислорода	68000	7,0
	Альбумин, белок яиц	69000	9,0
	Эластин, конструкционное вещество клеток	72000	5,0
	Фибриноген, свертывающий кровь	400000	50
	Липопротеин, переносчик холестерина (сферич.)	1300000	20
	Рибосома (в которой происходит синтез белка)		30
	Гранулы гликогена в печени		150
Вирусы	Вирус гриппа		60
	Вирус табачной мозаики, длина		120
	Бактериофаг $T_2$		140

**Таблица 12.2.** Типичные размеры в микрометрах различных биологических объектов в мезоскопическом диапазоне

Тип	Объект	Размер $d$ (мкм)
Органеллы (структуры в клетках, находящиеся вне ядра)	Митохондрия, где при дыхании образуется АТФ	0,5x0,9x3
	Хлоропласт, где происходит фотосинтез, длина	4
	Лизосома (пузырек с ферментами для переваривания молекул)	0,7
	Вакуоль амебы	10
Клетки	Бактерия <i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ), длина	8
	Тромбоцит крови человека	3
	Лейкоцит (белое кровяное тело), сферич.	8 – 15
	Эритроцит (красное кровяное тело), диск.	1,5x8
Разное	Хромосома человека	9
	Связка в сухожилиях	50 – 300

### 12.2.2. Полипептидная наноцепь и белковые наночастицы

На рис. 12.6 проиллюстрирован способ соединения аминокислот в цепочки посредством формирования пептидных связей. Для формирования этой связи, гидроксогруппа ( $-OH$ ) карбоксильной группы одной аминокислоты связывается с атомом водорода  $H$  аминогруппы следующей аминокислоты с установлением  $C-N$  пептидной связи и освобождением молекулы воды. На рис. 12.6 показано образование трипептидной молекулы. Типичный белок состоит из одной или нескольких очень длинных полипептидных молекул. Малые пептиды называются олигопептидами, а аминокислоты, включенные в полипептидные цепи, часто называют аминокислотными остатками для того, чтобы отличать их от свободных или несвязанных аминокислот. Белок гемоглобин, например, имеет

Название	Обозначение	$M_w$ , 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	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{-C-C-COOH} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$
Глютамат (Глюта- миновая 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	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C-COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$

Рис. 12.5. Названия, обозначения, молекулярные массы  $M_w$ , размеры  $d$ , трехбуквенные РНК-генетические кодовые слова (кодоны), и структуры 6 аминокислот, включая наименьшую аминокислоту – глицин (сверху) и наибольшую – триптофан (снизу).

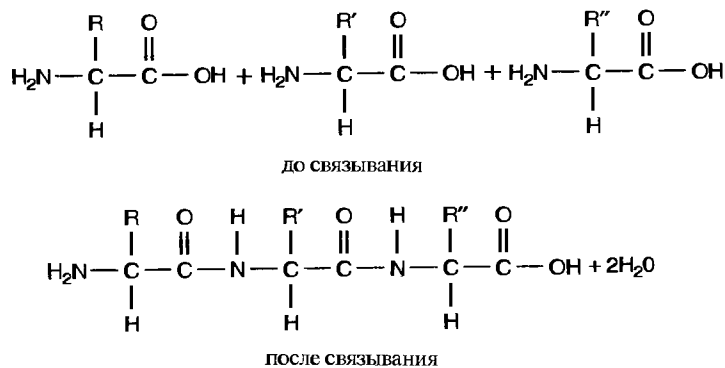


Рис. 12.6. Образование трипептидной цепи (внизу) путем установления пептидных связей между тремя аминокислотами (вверху).

4 полипептидных цепочки, каждая из которых содержит около 300 аминокислотных остатков.

Вытянутая полипептидная цепь, типа показанной вверху рис. 12.7, называется первичной структурой. Становясь более компактными локально, цепи или свиваются в так называемые  $\alpha$ -спирали, или укладываются в плоскости, называемые

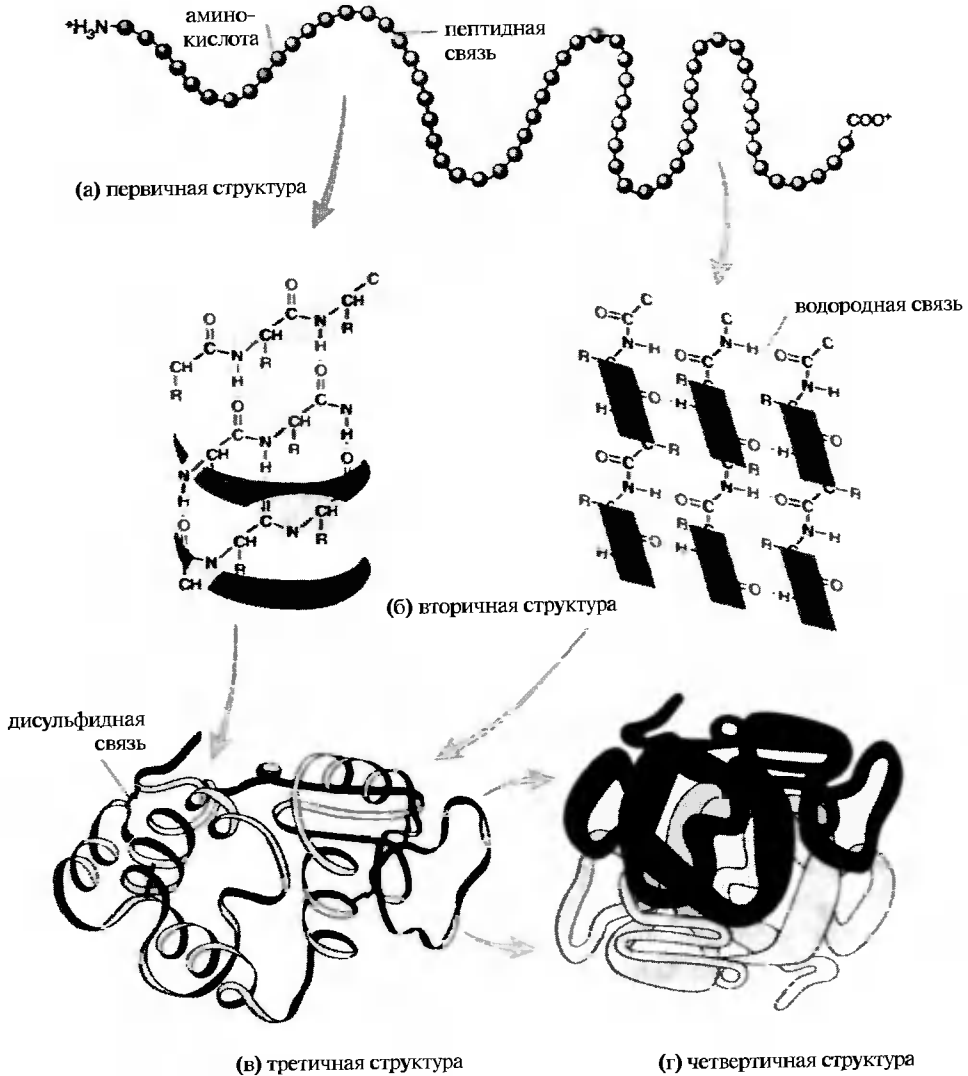


Рис. 12.7. Четыре уровня структуры белка: (а) – первичная структура вытянутого полипептида, (б) – вторичная структура  $\alpha$ -спирали (слева) и  $\beta$ -листа (справа), (в) – третичная структура полипептида, поддерживаемая дисульфидными связями ( $-S-S-$ ), (г) – четвертичная структура, образованная двумя полипептидами.

$\beta$ -листами, которые удерживаются водородными связями (рис. 12.7б). Листы могут также называться нано пленками. Эти две конфигурации составляют то, что называется вторичной структурой. Глобальная упаковка достигается третичной структурой, состоящей из последовательности скручиваний и поворотов отдельных сегментов, удерживаемых дисульфидными связями (рис. 12.7в). Если присутствует более одного полипептида, они располагаются друг относительно друга в четвертичной структуре как показано на рис. 12.7г. Этот тип упаковки типичен для глобулярных (сферических) белков. Некоторые белки имеют глобулярную, другие – фибриллярную (продолговатую) форму (рис. 12.3). Из двух нижних схем рис. 12.7 видно, что третичная и четвертичная структуры не очень плотно упакованы, поэтому плотность белков ниже, чем плотность аминокислот в кристаллическом состоянии, как уже упоминалось выше. В действительности часть пространства внутри молекулы белка, находящегося в цитоплазме клетки, содержит между скручиваниями и поворотами гидратные молекулы воды. На основании этого обсуждения можно сделать заключение о сложной структуре белковых наночастиц.

## 12.3. Нуклеиновые кислоты

### 12.3.1. Двойная наноцепь ДНК

Основной строительный блок ДНК, являющийся нуклеотидом с химической структурой, показанной на рис. 12.8, более сложен, чем аминокислота. Он содержит пятичленное дезоксирибозное кольцо сахара в центре, фосфатную группу ( $-\text{PO}_4\text{H}_2$ ), прикрепленную с одной стороны кольца, и основание нуклеиновой кислоты R, прикрепленное с другой стороны. Стрелками с левой стороны на рисунке показаны точки прикрепления других нуклеотидов при образовании сахарозно-фосфатной основы нити ДНК. На рис. 12.9 изображены структуры четырех нуклеиновых основ, которые могут прикрепляться к сахарозе с верхней правой стороны, как показано на рис. 12.8. Из сравнения рис. 12.5 и 12.9 видно, что молекулы основания нуклеиновых кислот и молекулы аминокислот имеют приблизительно одинаковые размеры. Точки прикрепления оснований к сахарным кольцам на рис. 12.9 показаны вертикальными стрелками. Горизонтальными стрелками показаны точки образования связей между основаниями при образовании двойной спирали ДНК. Цитозин (Ц) может соединяться только с гуанином (Г), а тимин (Т) – с аденином (А) показанным на рис. 12.10 образом. Из этого рисунка видно, что кислотно-фосфатные и сахарозные группы соседних нуклеотидов образуют сахарозно-фосфатную основу нити ДНК, имеющей вид макроскопически длинной двойной спирали. Как видно из этого рисунка, комплементарные пары оснований Ц-Г и Т-А располагаются между двумя нитями основы и связываются водородными связями. Слабость этих водородных связей позволяет двойной 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 – 2 нм, ее шаг – 3,4 нм. Один период спирали содержит 10 нуклеотидных пар. Приведенные в Таблице 12.1 размеры нуклеотидов (около 0,84 нм) больше расстояния 0,34 нм между парами оснований, так как, в соответствии с рис. 12.8, расстояние между двумя точками крепления в нуклеотиде намного меньше полной длины молекулы. Из рис. 2.10 видно, что пары нуклеотидов выстраиваются в длину между двумя сахарозно-фосфатными основными цепями ДНК, что задает расстояние 2 нм между ними. Фиксированное расстояние между двумя

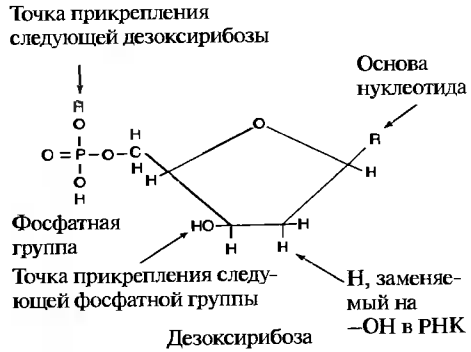


Рис. 12.8. Структура молекулы нуклеотида, показывающая точки прикрепления следующей сахарозной группы дезоксирибозы (вверху слева) и следующей фосфатной группы (внизу слева), а также расположение основы нуклеотида (вверху справа) и атом водорода Н, заменяющийся гидроксильной группой –ОН в РНК.

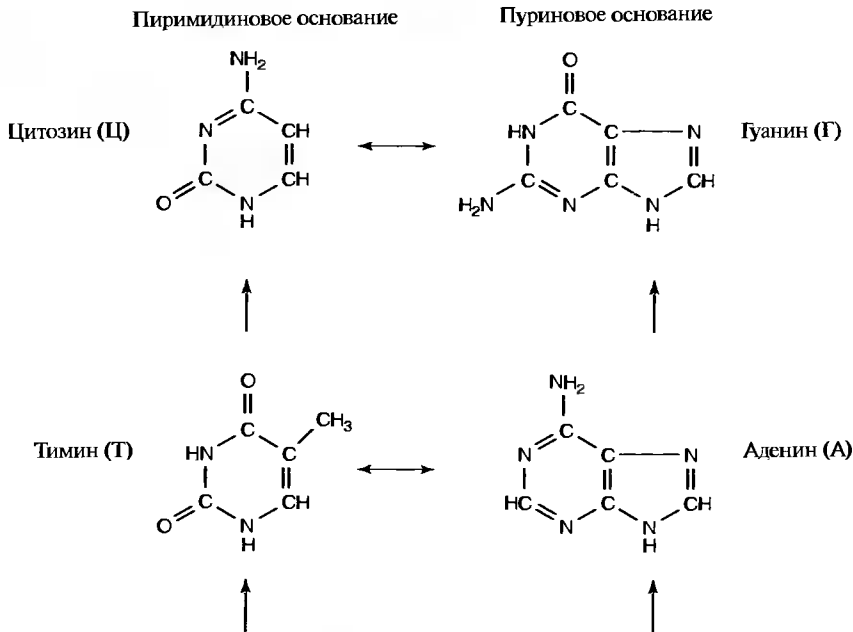
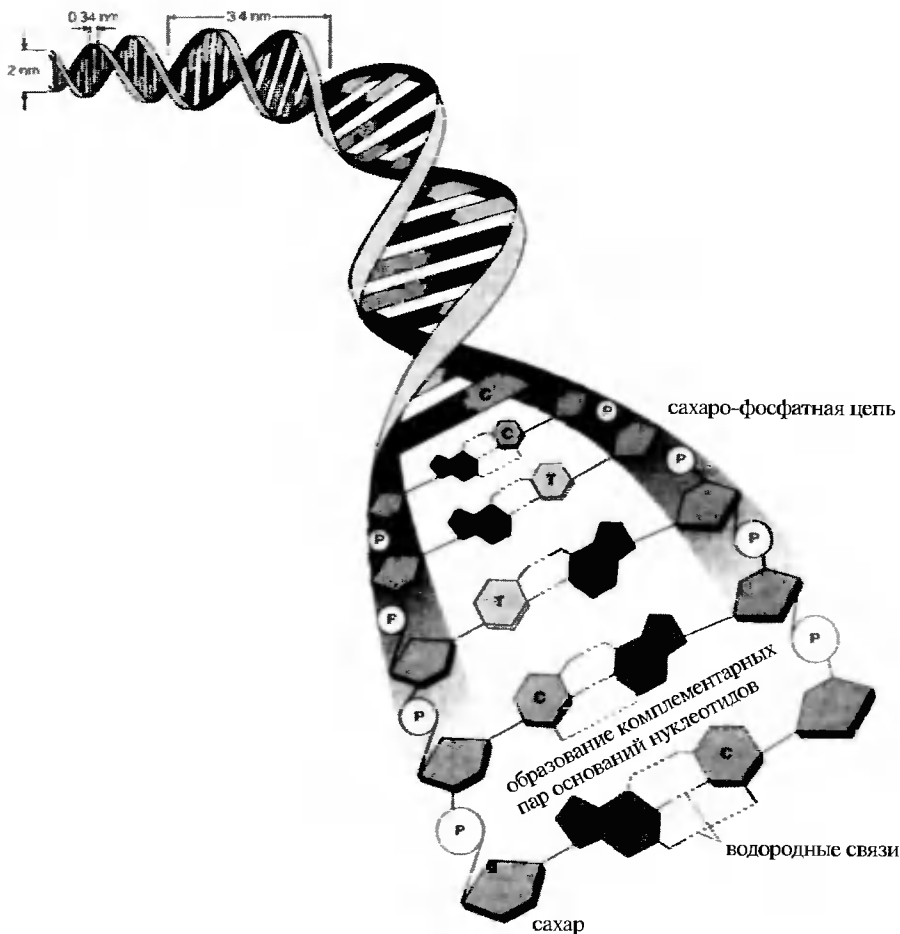


Рис. 12.9. Схема структур двух пиримидиновых оснований нуклеотидов: цитозина (Ц) и тимина (Т) и двух пуриновых оснований: гуанина (Г) и аденина (А). Точки прикрепления к дезоксирибозе, помеченные на рис. 12.8, показаны вертикальными стрелками (при этом дезоксирибоза замещает атом водорода). Горизонтальные стрелки указывают комплементарные пары аминокислот.

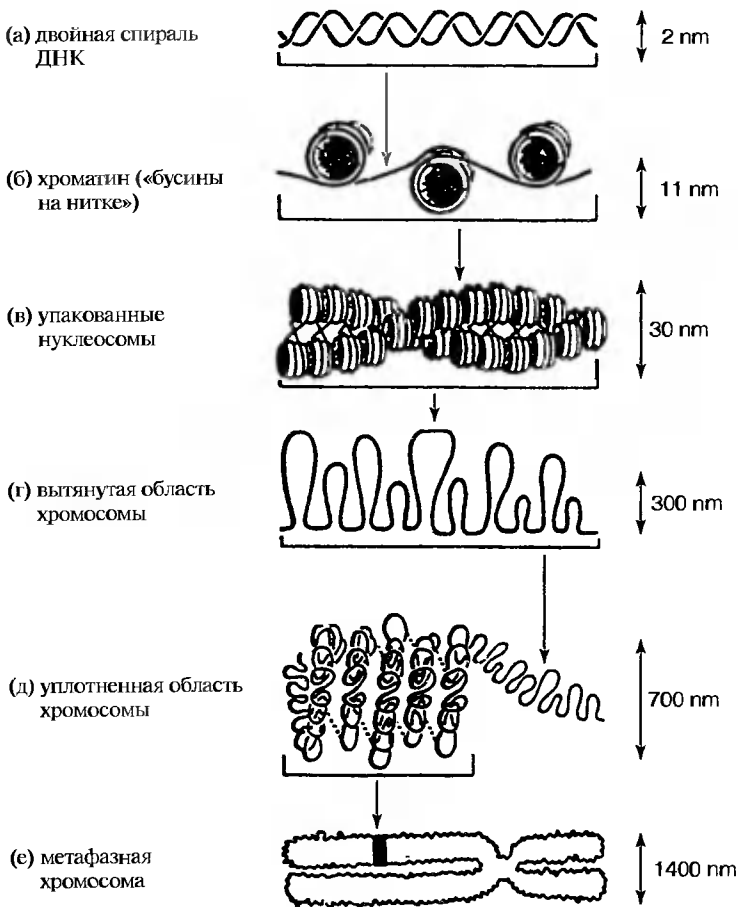


**Рис. 12.10.** Модель двойной спирали ДНК. Сахарозно-фосфатная основа цепи, расположение нуклеотидов (С, Т, G, А) и четыре случая связывания основ нуклеотидов проиллюстрированы внизу справа.

цепями требует, чтобы маленькое пиримидиновое основание (одинарное кольцо) всегда соединялось с большим пуриновым основанием (двойное кольцо), а именно: цитозин – с гуанином, а тимин – с аденином, как показано на рис. 12.10.

Длина цепи на много порядков величины больше, чем диаметр ядра человеческой клетки, составляющий 6 мкм. Для того, чтобы поместиться внутри ядра, молекула ДНК вынуждена складываться несколькими способами одновременно (рис. 12.11). На рис. 12.11а изображена вытянутая двойная спираль ДНК. Следующая стадия сворачивания состоит из закручивания отрезков ДНК, содержащих ~140 пар основ, вокруг группы молекул белков, называемых гистонами. В результате образуется то, что иногда называют «бусинами» (рис. 12.11б). Гистоновые бу-





**Рис. 12.11.** Последовательные скручивания и сворачивания при упаковке ДНК в хромосомах млекопитающих. Для каждого иерархического уровня структуры приведены размеры в нанометрах.

сины имеют диаметр 11 нм и соединяются между собой отрезками двойной спирали ДНК. Гистоновая бусина с намотанной на нее спиралью ДНК называется нуклеосомой, а вместе со связующим линейным отрезком ДНК — хроматином. Связующие области ДНК обеспечивают большую гибкость последовательности нуклеосом, необходимую для дальнейших стадий упаковки.

На следующем иерархическом уровне упаковки нуклеосомы укладываются одна на другую, но так, что соседние принадлежат двум разным свитым между собой колонкам, соединенным отрезками звеньев ДНК (рис. 12.11в). Теперь они образуют структуру хроматиновых волокон диаметром 30 нм — конфигурацию, названную «упакованными нуклеосомами». Хроматиновые волокна затем подвергаются следующему уровню укладки в структуру толщиной 300 нм

(рис. 12.11г), которая затем складывается в гиперукладку толщиной 700 нм способом, показанным на рис. 12.11д. На всех уровнях упаковки отдельные элементы удерживаются, по большей части, относительно слабыми водородными связями, что позволяет всей структуре частично или полностью разворачиваться для репликации во время деления клетки или для транскрипции во время образования молекул рибонуклеиновой кислоты (РНК), направляющих и осуществляющих синтез белков. Окончательно упакованная структура метафазной хромосомы, изображенная на рис. 12.11е, достаточно мала для того, чтобы уместиться внутри ядра клетки.

Геном — полный набор элементов наследственности, называемых генами, каждый из которых ответственен за индивидуальную структуру, признак или функцию в теле (например, цвет глаз). Геном человека состоит из 46 хромосом (два гаплоидных набора из 23 хромосом), каждая из которых в среднем содержит около 1600 расположенных в ней генов. Человеческий гаплоидный геном содержит около  $6 \times 10^9$  пар оснований, т.е. в среднем около  $150 \times 10^6$  пар оснований на одну хромосому.

### 12.3.2. Генетический код и синтез белка

Вышеописанная молекула ДНК содержит в себе информацию по управлению синтезом белка путем присвоения кодовых слов, называемых кодонами, отдельным аминокислотам, которые связываются вместе при формировании белка. Одна из цепей ДНК, называемая кодирующей, хранит эту информацию, в то время как другая цепь пары, называемая дополнительной, не несет полезной информации. Информация для синтеза содержится в последовательности трехбуквенных слов, использующих четырехбуквенный алфавит А, Ц, Г и Т, основанный на четырех основаниях нуклеиновых кислот аденина (А), цитозина (Ц), гуанина (Г), тимина (Т), структуры которых показаны на рис. 12.9. Так как в слове три буквы, а всего буквы четыре, в алфавите возможны  $4^3 = 64$  различных слов, 61 из которых используются как кодовые слова, соответствующие определенным аминокислотам.

ДНК — носитель наследственной информации в человеческом теле. Эта двойная спиральная молекула имеет сопутствующую одонитевую молекулу, рибонуклеиновую кислоту (РНК), которая вовлечена в синтез белка по программе, переписанной в нее из ДНК. При образовании РНК ДНК разматывается, и сегменты цепи РНК последовательно собираются, один нуклеотид за другим, в процессе, называемом транскрипцией. Структуры цепи РНК и одной нити ДНК отличаются тем, что атом водорода (Н) в молекуле сахара заменен гидроксильной группой (—ОН), как указано в нижней правой части рис. 12.8. Такой сахар, в отличие от дезоксирибозы, называют рибозой. РНК также использует нуклеотидную основу урацил со структурой, показанной на рис. 12.12, вместо основания тимина. Обе эти макромолекулы нуклеиновых кислот — ДНК и РНК — могут быть классифицированы как нанопроволоки, поскольку их длина в вытя-

нотом состоянии намного больше диаметра, измеряющегося единицами нанометров.

При синтезе конкретного белка определенный сегмент молекулы ДНК раскручивается и участок двойной спирали, который хранит кодовые слова для этого белка, выступает шаблоном для синтеза односторонней молекулы РНК-посредника (мРНК), содержащей эти кодовые слова. При транскрибировании кода каждая нуклеотидная основа ДНК заменяется комплементарным основанием в РНК, с заменой в РНК тимина на урацил. Таким образом, в соответствии с рис. 12.10, при транскрипции происходит перезапись кодовых слов с заменами по схеме

$$A \rightarrow U$$

$$Ц \rightarrow Г$$

$$Г \rightarrow Ц$$

$$Т \rightarrow А$$

(12.5)

так что каждое слово, или кодон, в мРНК состоит из трех букв из набора А, Ц, Г, У. Каждый кодон соответствует определенной аминокислоте, и последовательность кодонов мРНК задает последовательность, в которой соответствующие аминокислоты объединятся в синтезируемый белок. Так как ДНК содержит кодовые слова для тысяч белков, а мРНК — только для одного, молекула мРНК мала по сравнению с ДНК и является короткой нанопроволокой. мРНК переносит сообщение о последовательности аминокислот из ядра клетки, где имеет место транскрипция с ДНК, к наночастицам, называемым рибосомами и находящимися в цитоплазме вне ядра, где и происходит синтез белков. Множество дополнительных белковых наночастиц, называемых ферментами, выступают катализаторами процессов белкового синтеза.

Двум из двадцати аминокислот соответствует единственное слово, или кодон. Для триптофана это слово в РНК — UGG, как отмечено на рис. 12.5. Другие аминокислоты имеют от двух до шести выделенных им слов, некоторые примеры которых показаны на рис. 12.5. В лингвистической терминологии все слова, соответствующие конкретной аминокислоте — синонимы, а на научном языке из-за наличия синонимов такой код называется вырожденным. Три слова, а именно: UAA, UAG и UGA являются стоповыми кодонами, которые используются для указания конца спецификации набора аминокислот. Например, последовательность кодонов ACU GCA GGC UAG соответствует следующему полипептиду из

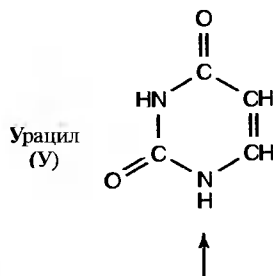


Рис. 12.12. Структура пиримидиновой нуклеиновой основы урацила, заменяющей тимин в молекуле РНК. Точка крепления к рибозе, изображенной на рис. 12.8, показана вертикальной стрелкой.

трех аминокислот Thr-Ala-Gly, где обозначения аминокислот приведены на рис. 12.5, а завершающий кодон UAG означает конец трипептида.

## 12.4. Биологические наноструктуры

### 12.4.1. Примеры белков

Существует много разновидностей белков, выполняющих разнообразные функции в организмах животных и растений. Например, биологические катализаторы, называемые ферментами, основу которых обычно составляют белки. В этом разделе будет описано несколько типичных белков.

Белок гемоглобин с молекулярной массой 68000 г/моль состоит из четырех полипептидов, каждый из которых содержит последовательность около 300 аминокислот и гем-молекулу ( $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$ ). Атом железа в геме — это место присоединения молекулы  $O_2$  к гемоглобину, переносящему кислород к тканям тела. Красное кровяное тело (эритроцит) содержит около 250 миллионов молекул гемоглобина, так что каждая такая клетка способна переносить около миллиарда молекул кислорода.

Коллаген составляет 21 — 50% всех белков в теле млекопитающих. Это главный компонент соединительной ткани, несущий нагрузку. Он обнаружен в хрящах, костях, сухожилиях, связках, коже и роговице глаза. Волокна коллагена образуются тройными спиралями белков, содержащих повторения трипептидных последовательностей —Gly-Pro-Xxx-, где аминокислота, обозначенная Xxx, обычно — пролин (Pro) или гидроксипролин (Hpro). Коллаген отличается от других белков высоким процентным содержанием аминокислот пролина (12%) и гидроксипролина (10%), а также содержит большие количества глицина (34%) и аланина (10%). Остатки пролина и гидроксипролина имеют жесткие пятичленные кольца, содержащие азот, так что коллаген не может образовывать  $\alpha$ -спираль, но эти остатки создают изгибы в полипептидных цепочках, облегчающие формирование структуры, усиливающей такую триплетную спираль. Остатки глицина, которые имеют наименьшие размеры, облегчают плотную упаковку цепочек, удерживаемых водородными связями. Были получены искусственные гены с весами от 40 до 70 кг/моль, кодирующие трипептидные последовательности, такие как —Gly-Pro-Pro-, напоминающие природный коллаген.

Многие свойства белка эластина аналогичны свойствам коллагена. Он обеспечивает упругость кожи, легких, сухожилий и артерий млекопитающих. Эластин имеет белок-предшественник называемый тропоэластином с молекулярной массой 72 кг/моль. Его структура состоит из повторяющихся олигопептидов — коротких полипептидов, содержащих от четырех до девяти аминокислотных остатков. Был синтезирован аналог такой цепочки, состоящей из пентапептидной последовательности —Val-Pro-Gly-Val-Gly- с обратным порядком аминокислот в дипептиде Pro-Gly. Дополнительные остатки аминокислот могут занимать пространство между витками, используя высокую гибкость разделителя — глицина. Витки объединяются в пружиноподобную структуру, которая может растягиваться бо-

лее, чем в 3 раза, и возвращаться в первоначальное состояние без какой-либо остаточной деформации.

Гусеница шелкопряда *Bombyx mori* производит натуральный шелк, образуемый из водородо-связанных  $\beta$ -листов белка фиброина. Волокна листов плотно упакованы и хорошо ориентированы, что придает шелку большую прочность на разрыв. Основной повторяющийся элемент структуры волокон шелка – гексапептид –Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-, а остатки аминокислот представлены глицином (46%), аланином (26%) и серином (Ser) (12%). На основе этой гексапептидной последовательности были получены искусственные волокна со свойствами шелка. Для синтеза белков такого типа с молекулярными массами между 40 и 100 кг/моль использовали бактерии *Escherichia coli*. Полипептидные последовательности –Arg-Gly-Asp-Ser- белка фибронектина и –Val-Pro-Gly-Val-Gly- эластина включались в искусственные шелковые полимеры. Первый выступал субстратом для клеточной культуры, а второй делал этот полимер более растворимым и простым в обработке. Личинка комаров-мотылей *Chironomus tentans* производит шелковидное волокно с молекулярным весом порядка миллиона г/моль.

Для оценки осуществимости создания новых полезных белков и определения степени, до которой сворачивание цепочек и крупномасштабная (супрамолекулярная) организация может контролироваться на молекулярном уровне, Деминг с соавт. (1999) разработал новые методы синтеза хорошо определенных полипептидов. Используя естественные механизмы синтеза белка в клетке, они ввели в искусственные белки неприродные аминокислоты. Под «неестественными» понимаются те аминокислоты, которые не входят в набор из 20, имеющих кодоны ДНК. Эти искусственные белки образуют складчато-цепные, слоистые или чешуйчатые кристаллы с контролируемой структурой поверхности и толщиной. Один из таких кристаллов был получен путем кристаллизации с контролируемой последовательностью путем использования гена, содержащего генетические кодовые слова для 36 повторов октапептида –(Gly-Ala)<sub>3</sub>-Gly-Glu-, который можно ввести в бактерию *E. coli*.

#### 12.4.2. Мицеллы и везикулы

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) – амфифильное химическое соединение, называемое так потому, что оно содержит гидрофильную, притягивающуюся к воде головную группу на одном конце и гидрофобную, или избегающую воду (т.е. липофильную или притягивающуюся к жирам) хвостовую группу – на другом (рис. 12.13). Гидрофильная часть – полярная, с зарядом, делающим ее анионом (–), катионом (+), амфотерным ионом ( $\pm$ ) или группой неионной природы, а липофильная часть состоит из одной или иногда двух неполярных углеводородных цепей. ПАВ легко адсорбируются на границе раздела масло-вода или воздух-вода и уменьшают на ней поверхностное натяжение. Углеводородная цепь может состоять из мономера, который способен принимать участие в реакции полимеризации.

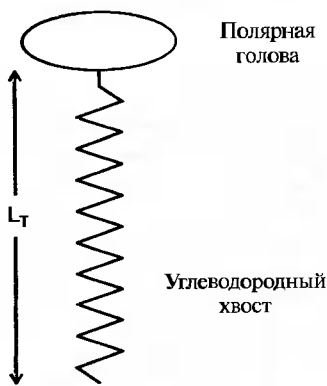


Рис. 12.13. Молекула амфифильного поверхностно-активного вещества с полярной головой и неполярным гидрофобным углеводородным хвостом.

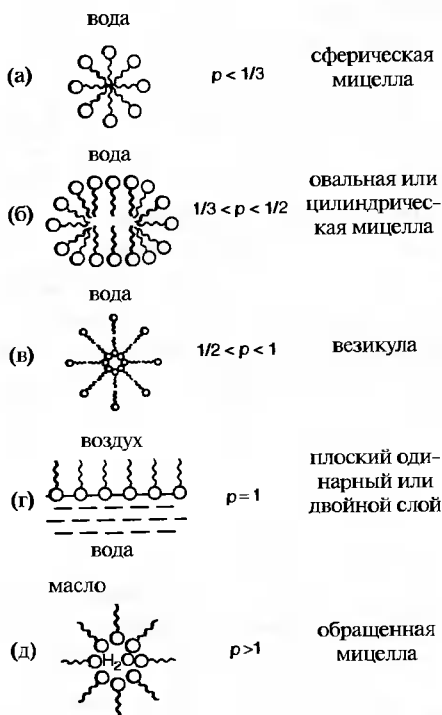


Рис. 12.14. Схема структур, образованных амфифильными молекулами на границе раздела вода—масло или вода—воздух для различных значений параметра упаковки  $p$  из уравнения (12.6)

Молекула ПАВ характеризуется безразмерным параметром упаковки  $p$ , определяемым как

$$p = \frac{V_T}{A_H L_T}, \quad (12.6)$$

где  $A_H$  — площадь полярной головы, а  $V_T$  и  $L_T$  — объем и длина углеводородного хвоста соответственно (E. Nakache et al., 2000). Если средняя площадь сечения хвоста заметно меньше, чем головы (скажем,  $p < 1/3$ ), то хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом  $r > L_T$ , окружающей капельку жира, взвешенную в водной среде (рис. 12.14а). Такая структура называется мицеллой. Продолговатая или цилиндрическая мицелла на рис. 12.14б возникает в диапазоне  $1/3 < p < 1/2$ . Большие дробные значения параметра упаковки,  $1/2 < p < 1$ , приводят к образованию везикул, в структуре которых присутствует двухслойная поверхность, как показано на рис. 12.14в. Например, натрий ди-2-этилгексилфосфат может образовывать наноразмерные везикулы с  $V_T \sim 0.5 \text{ нм}^3$ ,  $L_T \sim 0.9 \text{ нм}$  и  $A_H \sim 0.7 \text{ нм}^2$ , что соответствует  $p \sim 0,8$ , лежащем в диапазоне образования везикул. Если параметр упаковки равен единице,  $p = 1$ , то средняя поперечная площадь сечения хвоста будет такой же, как площадь  $A_H$  головы, так что хвосты легко упаковываются на плоской границе раздела, как показано на рис. 12.14г или формируют двойной слой. Противоположность обычной мицеллы, названная обращенной мицеллой, встречается при  $p > 1$  для ПАВ на поверхности шарообразной капли воды в масле (рис. 12.14д).

Эмульсия — мутная коллоидная система капелек микронных размеров одной несмешивающейся жидкости, дисперги-

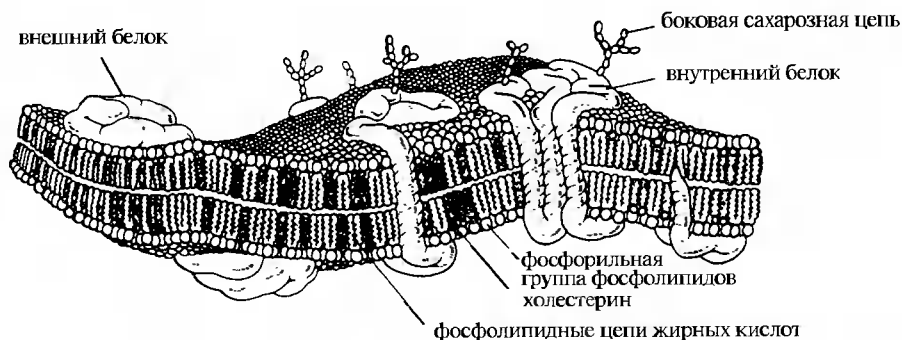


рованной в другой (как, например, масло в воде). Ее можно создать энергичным взбалтыванием или перемешиванием. Эмульсия является термодинамически неравновесной системой, потому что капли имеют тенденцию к коагуляции и росту со временем. В присутствии ПАВ частицы с размерами до 100 нм могут самопроизвольно образовывать термодинамически равновесную прозрачную микроэмульсию, которая способна существовать длительное время. Молекулы ПАВ в растворителях могут упорядочиваться различными путями, зависящими от их концентрации. При низких концентрациях они могут адсорбироваться на поверхности раздела воздух-вода. Выше определенной концентрации, называемой критической мицеллярной, может образовываться динамическое равновесие между свободными молекулами ПАВ и мицеллами с размерами от 2 до 10 нм, которые непрерывно собираются и распадаются с характерными временами жизни от микросекунд до секунд. Синтетические ПАВ с более объемистыми гидрофобными группами, означающими большие параметры упаковки, 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 обычно измеряется неделями или месяцами, так что они гораздо стабильнее мицелл.

Если везикулы образуются природными или синтетическими фосфолипидами, они называются однослойными липосомами, то есть такие липосомы содержат только один бислой. Фосфолипид — это жироподобное вещество, содержащее фосфор в форме фосфорной кислоты, которая функционирует как структурный компонент мембраны. Главная часть липида гидрофобна, а фосфатная группа гидрофильна. Гидратация вызывает их самосборку в однослойные липосомы. Механическое возмущение этих однослойных липосом может преобразовать их в многослойные, состоящие из концентрических двойных слоев. Однослойные липосомы имеют диаметр от нанометров до микрон с двойными слоями толщиной 5–10 нм. В однослойные липосомы можно ввести белки для изучения их функций в среде, напоминающей таковую в фосфолипидных двойных слоях в живой клетке.

Если применяются полимеризуемые ПАВ, например, содержащие акрилатные, акриламидные, аллильные ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ ), диаллильные, метакрилатные или винильные группы ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), то возможна полимеризация. Характерное время их полимеризации обычно меньше, чем время жизни везикулы, в результате образуется тот же полимер, который обычно получается из мономеров, составляющих ПАВ. Напротив, времена жизни мицелл, как правило, короче, чем характерные времена процессов полимеризации, и в результате конечный продукт может значительно отличаться от ожидаемого для таких исходных материалов. Обнаружено, что ПАВ с химически высокоактивными группами, такими как акриламид или стирол, образуют полимеры с молекулярными массами, превышающими миллионы г/моль, а ПАВ с полимеризуемыми группами низкой химической активности, такими как аллил, образуют много меньшие частицы, размеры которых могут быть близки к диапазону размеров мицелл до полимеризации.

Мицеллы и бислойные липосомы имеют множество применений в химии и биологии. Мицеллы могут способствовать диспергированию нерастворимых



**Рис. 12.15.** Схема структуры плазматической мембраны. Фосфолипиды упорядочиваются в двойной липидный слой с гидрофильными фосфо-группами снаружи и липофильными цепями жирных кислот внутри. Также присутствуют параллельные слоям включения холестерина. Кроме того, мембрана содержит сильно связанные собственные белки, которые проходят через двойной липидный слой и слабо связанные белки на внешней стороне. На поверхности также находятся сахарозные цепи некоторых внутренних белков.

органических соединений в мыльных растворах и облегчать их удаление с поверхностей. Аналогичную роль мицеллы играют в пищеварении, делая жирные кислоты, фосфолипиды, холестерин и некоторые витамины (А, D, Е и К) водорастворимыми, что позволяет легче перерабатывать и усваивать их пищеварительной системой. Липосомы могут заключать в себе ферменты и в соответствующее время распадаться, освобождая их для выполнения своих функций, например, катализа пищеварительных процессов.

Многие биологические мембраны, такие как плазматическая мембрана красной кровяной клетки (эритроцита) состоят из белков и липидов. Много липидного материала представлено фосфолипидами и холестерином. Последний образует двойной слой с параметром упаковки  $p \sim 1$ . Общая структура плазматической мембраны — двойной липидный слой, образованный самосборкой молекул липидов, типа показанного на рис. 12.15. С внешней стороны двойного слоя находятся гидрофильные фосфо-группы  $\text{PO}_3^{2-}$  фосфолипидов, которые контактируют с водным раствором плазмы крови, окружающим красную кровяную клетку. Липофильные группы находятся внутри и направлены к взвеси молекул гемоглобина, заполняющей красные кровяные клетки. Из рисунка видно, что большая часть мембраны состоит из цепочек жирных кислот фосфолипидов и вкрапленных холестерина. Рисунок также показывает, что плазматическая мембрана содержит внешние белки, лежащие на поверхности, интегральные белки, проникающие через двойной слой, и сахарные боковые цепи, прикрепленные снаружи.

### 12.4.3. Многослойные пленки

Биомиметрика заключается в исследовании искусственных структур, имитирующих найденные в биологических системах (см. Купер 2000). Это включает круп-





номасштабную или супрамолекулярную самосборку для построения иерархических структур, подобных тем, которые обнаруживаются в природе. Этот подход был применен в разработке технологий создания пленок способом, подражающим последовательному адсорбированию материалов в природе, с помощью которого осуществляется биоминерализация поверхностей. Процесс биоминерализации состоит во включении неорганических соединений, например, кальцийсодержащих, в мягкие живые ткани для их преобразования в более твердую форму. Кости содержат, например, множество палочкообразных неорганических кристаллов с характерными диаметрами 5 нм и длинами в пределах от 20 до 200 нм.

Кинетика самосборки многих таких пленок, участвующих в биоминерализации, может быть приблизительно смоделирована первоначальным объединением (димеризацией) двух мономеров с низкой константой равновесия  $K_D = C_D/(C_F)^2$



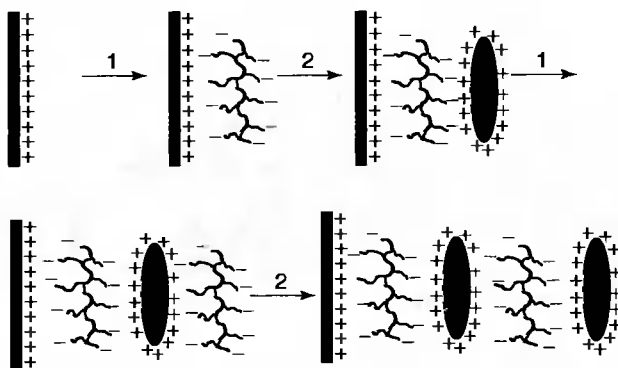
с последующим поэтапным добавлением следующих мономеров с гораздо большей константой равновесия  $K = C_{n+1}/C_F C_n$ .



Эти две константы и определяют скорость реакции. Для рассматриваемого случая  $K_D < K$ , и концентрация свободных или несвязанных мономеров  $C_F$  всегда остается ниже критической концентрации  $C_0 = 1/K$ , то есть  $C_F < C_0$ . Когда общая концентрация свободных и полимеризованных мономеров  $C_T$  удовлетворяет условию  $C_T < C_0$ , концентрация свободных мономеров  $C_F$  увеличивается с ростом  $C_T$ . Когда достигается достаточно высокая концентрация ( $C_T > C_0$ ), образуются и растут агрегаты, что приводит к дальнейшему увеличению  $C_T$ . По аналогии с этой моделью кинетика самосборки часто включает этап медленного образования димера с последующими этапами быстрого роста, когда  $K_D \ll K$ .

Многослойные тонкие пленки часто встречаются в биологических объектах, например, структурные цвета у насекомых, изменяющиеся при сжатии, высыхании или разбухании пленки. Так, клетки чешуек некоторых бабочек могут иметь радужный многоцветный вид благодаря оптической интерференции в тонких пленках, или ламелях, образованных из секрета волокон, осаждающегося на клеточных стенках.

Биоминерализация клеток моллюсков начинается с отложения слоев органического материала с тем, чтобы затем на него и в его поры можно было осаждавать карбонат кальция и наращивать слои  $\text{CaCO}_3$ . Белки раковины моллюска, содержащие высокие концентрации отдельных аминокислотных остатков, контролируют образование покрытия из карбоната кальция, и эти белки для изменения морфологии наслоений можно изменять. Многослойные слои собираются в определенной последовательности. Они могут иметь органическую природу или содержать кристаллы кальцита ромбоэдрической разновидности или кристаллы арагонита орторомбической разновидности. Изготовление искусственных многослойных тонких пленок дает возможность по моделировать некоторые аспекты этих природных процессов



**Рис. 12.16.** Схема последовательного процесса адсорбции при образовании полиионной пленки. Верхний рисунок показывает положительно заряженный субстрат (слева), адсорбированный отрицательно заряженный полиэлектролит (в центре), и затем адсорбированный положительно заряженный слой из раствора положительно заряженного электролита (справа). Нижний рисунок показывает еще два дополнительных шага в процессе последовательной адсорбции.

биоминерализации, хотя получающиеся таким образом пленки, сами по себе, не имеют близкого сходства с пленками моллюсков. Рассмотрим, например, положительно заряженный субстрат, помещенный в электролит, содержащий отрицательные ионы, которые могут переносить электрический ток. Положительно заряженный субстрат притягивает отрицательные ионы, которые могут адсорбироваться на его поверхности, образуя структуру, называемую полиионным слоем (рис. 12.16). Этот слой промывается и высушивается, а затем помещается в другой раствор электролита, из которого на него осаждается второй, положительный слой. Процесс последовательной адсорбции для образования многослойных перемежающихся положительно и отрицательно заряженных полиионных слоев можно повторять, как показано на рис. 12.16. Наслоением можно управлять изменением типов электролитов.

## Литература

- T.M. Cooper, *Biometric Thin-Films*, in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 13, p. 701.
- T.J. Deming, V.P. Conticello and D.A. Tirrell, in *Nanotechnology*, ed. by G. Timp, Springer-Verlag, Berlin, 1999, Chapter 9.
- M. Gross, *Travels to the Nanoworld*, Plenum, New York, 1999.
- S.S. Mader, *Biology*, McGraw-Hill, Boston, 2001.
- E. Nakache, N. Poulain, F. Candau, A.M. Orecchioni and J.M. Irache, *Biopolymer and Polymer Nanoparticles and their Biomedical Applications*, in Nalwa (2000), Vol. 5, Chapter 11, p. 577.
- H.S. Nalwa, ed., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Vol. 5, Organic Polymers and Biological Compounds, Academic Press, Boston, 2000.
- D.A. Tirrell, ed., *Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology*, National Academy Press, Washington DC, 1994.

В предыдущих главах были описаны некоторые возможные применения нанотехнологии. В этой, заключительной, главе будут обсуждаться исследования, направленные на разработку других, более сложных продуктов: очень маленьких машин, устройств записи/считывания информации, электромеханических ключей, сенсоров и других компонентов компьютеров, роботов, приборов следующих поколений, сконструированных из отдельных молекул или элементов нанометровых размеров. Кроме того, рассмотрены некоторые проблемы, связанные с изготовлением таких маленьких устройств.

### 13.1. Микроэлектромеханические системы (MEMSs)

Хотя микроэлектромеханические системы формально не подпадают под предмет нанотехнологии, полезно кратко обсудить их в начале главы, потому что они дают представление о весьма развитой технологии, которая зачастую может применяться и в наношкале.

Обширная инфраструктура, созданная для производства кремниевых интегральных схем, сделала возможным разработку машин и устройств, имеющих компоненты нанометровых размеров. Для создания MEMS используются литографические методы, описанные в предыдущих главах, а также процессы физического и химического осаждения металлов. По определению микроэлектромеханические системы должны иметь дело с механическими откликами на электрические воздействия или, напротив, с электрическими откликами на механическую деформацию, однако в действительности их возможности гораздо шире.

Главные преимущества MEMS-устройств — это миниатюрность, простота изготовления и размещения в больших количествах на одном чипе, а также возможность их интеграции в микроэлектронику. Простота и невысокая себестоимость при крупносерийном производстве, к примеру, позволила создать датчики нанометровых размеров для активации воздушных подушек безопасности в машинах. Ранее соответствующее электромеханическое устройство было размером с банку газированной воды, весило несколько фунтов и стоило около 15 долларов. Используемые в настоящее время датчики, основанные на MEMS-устройствах, имеют размеры с десятицентовую монету и стоят несколько долларов. Размеры и способы изготовления MEMS-устройств позволяют интегрировать их непосредственно в микроэлектронный чип. В следующих параграфах будет дано несколько примеров MEMS-устройств и описана их работа. Но прежде чем перейти к этому, рассмотрим, что известно об отличиях между механическим поведением машин в макро- и наном мире.

В наномасштабных объектах отношение площади поверхности к объему детали много больше, чем у устройств обычных размеров. Это повышает роль трения по сравнению с инерцией. В макромире бильярдный шар продолжает катиться после удара, потому что трение между шаром и столом менее существенно, чем инерция его движения. В нанокomпонентах отношение площади поверхности к объему может быть настолько велико, что и чисто поверхностные эффекты становятся очень значительными.

В микро- и наномире на механическое поведение детали можно существенно повлиять, изменив тонкий слой материала на ее поверхности. Далее будут описаны MEMS-сенсоры, основанные на этом принципе. Еще одна особенность мира микро- и наномашин состоит в том, что молекулярные силы притяжения между наномасштабными объектами или областями могут превышать упругие силы отталкивания. В результате, например, зонд атомно-силового микроскопа может захватываться и прилипать к поверхности в процессе сближения, что впоследствии потребует значительных усилий для отрыва зонда при удалении от нее. Чтобы предотвратить это, на некоторые элементы микромашин, возможно, придется наносить специальные покрытия, препятствующие прилипанию.

В случае больших двигателей и машин используются электромагнитные силы, а электростатические силы имеют малое значение. В противоположность этому, электромагнитные силы становятся слишком маленькими, когда элементы мотора приобретают микронные размеры, в то время как электростатические силы становятся существенными. Поэтому электростатические силы часто используются для приведения в действие микромашин. Близкорасположенным элементам сообщают одноименные заряды, и отталкивающая электростатическая сила между ними заставляет их двигаться. Ниже будет описан привод, который использует электростатическое взаимодействие между заряженными углеродными нанотрубками. С уменьшением размеров различия между микро-/наномашинами и макромашинами становятся все более значительными. Разработано много устройств и машин с деталями микронных и даже нанометровых размеров. Так как эта книга посвящена, прежде всего, нанотехнологиям, ниже приводится только несколько примеров микромасштабных аналогов, а затем более подробно обсуждаются достижения, проблемы и перспективы в области создания наноустройств и машин.

Рис. 13.1 иллюстрирует принцип MEMS-датчика, используемого для активации воздушных подушек безопасности в автомобилях. На рис. 13.1а изображено исходное состояние устройства, которое состоит из горизонтальной кремниевой балочки длиной несколько микрон, прикрепленной к двум вертикальным полым стойкам, имеющим гибкие стенки. Когда автомобиль, движущийся слева направо, резко замедляется из-за столкновения, горизонтальная балочка продолжает по инерции двигаться вправо, что вызывает изменение зазора между пластинами конденсатора, как показано на рис. 13.1б. Это приводит к изменению емкости конденсатора, который, в свою очередь, с помощью электроники инициирует импульс электрического тока через нагревательную спираль, по-

мещенную в капсуле с азидом натрия ( $\text{NaN}_3$ ). Мгновенное нагревание приводит к взрывообразному разложению содержимого капсулы согласно реакции  $2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$ . Выделяющийся при этом газообразный азот надувает подушку безопасности.

Кантилеверы с различными покрытиями являются основой для ряда датчиков, входящих в состав MEMS. Кантилевер — это закрепленная на одном конце консольная балочка микронных или субмикронных размеров, способная изгибаться под действием различных факторов. Наиболее простое из таких устройств состоит из набора закрепленных кремниевых кантилеверов, имеющих различные отношения длины к ширине. Балочки установлены таким образом, чтобы они могли осциллировать под действием механического, электрического или теплового возбуждения. Для измерения частоты и амплитуды колебаний могут использоваться оптические и другие методы. Как показано на рис. 13.2, частота колебаний очень чувствительна к длине балочки. На этой основе были разработаны термические датчики, при изготовлении которых на кантилевер наносился слой материала с коэффициентом теплового расширения, существенно отличающимся от значения для материала самого кантилевера (обычно — кремния). При нагреве балочки из-за различия коэффициентов расширения покрытия и кремния она изгибается, а ее резонансная частота изменяется. Чувствительность такого устройства находится

в микроградусном диапазоне, так что его можно использовать в качестве детектора инфракрасного излучения. Подобную конструкцию можно использовать и для изготовления чувствительного детектора постоянных магнитных полей. В этом

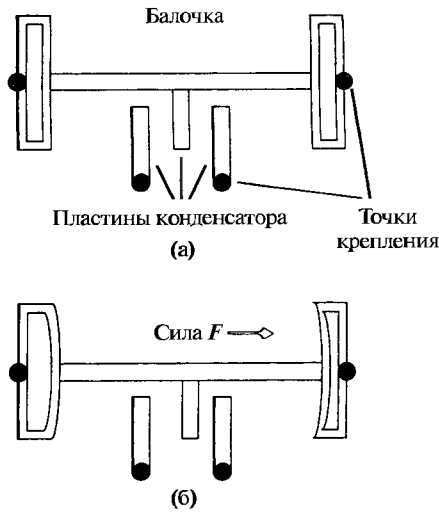


Рис. 13.1. Схема MEMS-устройства (а), используемого для приведения в действие подушки безопасности в автомобиле при его столкновении с препятствием. Автомобиль движется слева направо. В момент столкновения горизонтальная балочка продолжает двигаться по инерции вправо (б) и изменяет зазор между пластинами конденсатора, инициируя импульс электрического тока, который приводит в действие механизм подушки безопасности.

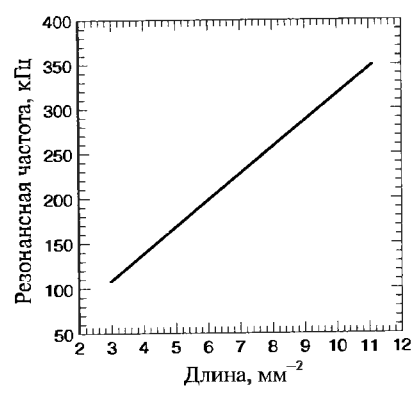


Рис. 13.2. График зависимости резонансной частоты MEMS-кантилевера от квадрата обратной длины балки.

случае одна из поверхностей балочки покрывается материалом с хорошими магнитострикционными свойствами. При помещении в магнитное поле материал покрытия изменяет свои размеры, что приводит к изгибу кантилевера и изменению резонансной частоты его колебаний. Такие устройства могут обнаруживать магнитные поля всего  $10^{-5}$  Гс ( $10^{-9}$  Тл).

## 13.2. Наноэлектромеханические системы (NEMSs)

### 13.2.1. Изготовление

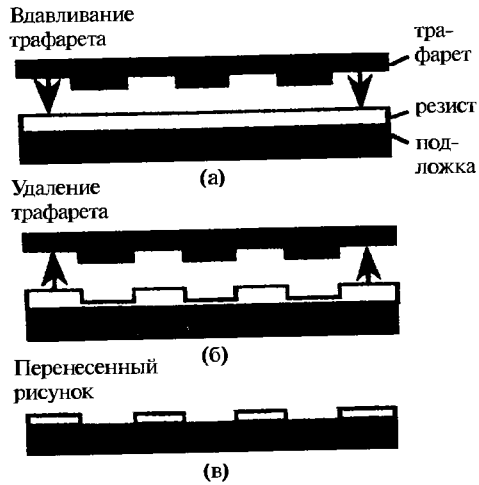
Наномеханические машины и устройства находятся на ранних стадиях разработки, а многие — все еще пребывают на стадиях выработки концепции. Были предложены многочисленные компьютерные модели возможных принципов и самих наномашин. Следует признать, что природа пока далеко впереди нас по своей способности создавать машины наноразмеров. Нанодвигатели (например, жгутиковый двигатель бактерий) давно существуют в биологических системах. Жгутики — это длинные, тонкие образования, которые одним концом прикреплены к клетке. Движение жгутиков приводит бактерию в движение в водной среде. Эти кнотовидные структуры — часть биологического нанодвигателя. Другая часть — хорошо структурированный конгломерат белковых молекул, закрепленный на мембране бактерии. Двигатель имеет подобие вала и структуру вокруг него, похожую на арматуру. Однако он приводится в действие не электромагнитными силами Ампера, как обычный электродвигатель, а химической трансформацией богатых энергией молекул аденозин трифосфата (АТФ). Передача энергии от АТФ к храповику позволяет белковому валу вращаться. Возможно, изучение биологических наномашин подскажет нам новые идеи, которые помогут улучшить конструкцию механических наномашин.

Оптическая литография является важнейшей технологией в индустрии полупроводников. Однако для изготовления полупроводниковых элементов с размерами меньше 100 нм требуется ультрафиолетовое излучение с более короткой длины волны. По ряду причин осуществление такого способа вызывает большие затруднения. Электронно-лучевая и рентгеновская литография, которые обсуждались в предыдущих главах, могут быть использованы для получения наноструктур, но с помощью этих процессов не удастся достичь высокой производительности, необходимой для крупномасштабного производства. Электронно-лучевая литография использует хорошо сфокусированный электронный пучок, которым наносят заданный рисунок на поверхность материала. С ее помощью можно создавать на поверхности различные структуры с 10-нанометровым разрешением. Так как лучу при этом приходится действовать на поверхность последовательно, от точки к точке, он не может создавать структуры с высокой скоростью, требуемой при конвейерном производстве. Рентгеновская литография дает возможность получать рисунки на поверхности с разрешением 20 нм, но ее технологии, использующие высокоточные маски — трафареты и облучающие системы, слож-

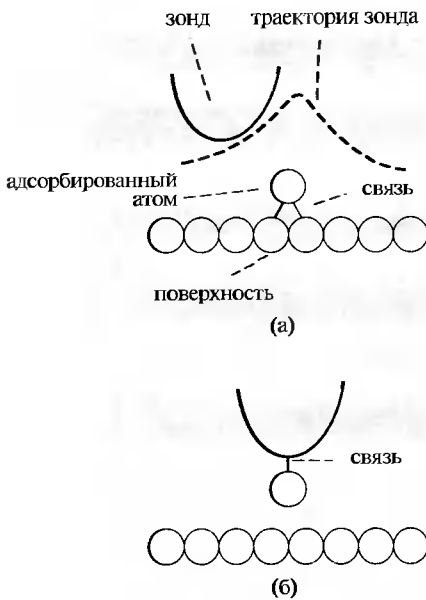
ны и дороги для практического применения.

Совсем недавно была разработана методика, называемая нанолитографией, которая может лечь в основу дешевой, высокопроизводительной производственной технологии. Она формирует рисунок на резисте его механическим деформированием с помощью трафарета, несущего изображение наноструктуры, а не модификацией поверхности излучением, как в традиционной литографии. Такой резист — это покрытие, достаточно мягкое для того, чтобы можно было нанести на него отпечаток более твердым штампом. Схема процесса изображена на рис. 13.3. Трафарет с изображением наноструктуры вдавливается в тонкий слой резиста, покрывающего подложку (рис. 13.3а), создавая контрастное изображение на слое. После того как трафарет убран (рис. 13.3б), для удаления оставшегося материала слоя в сжатых областях используется химическое травление (рис. 13.3в). Резист — термопластичный полимер, размягчающийся при нагревании. Для размягчения его обычно нагревают выше температуры стеклования в процессе формирования изображения, облегчая точное воспроизведение шаблона. Трафаретом может быть штамп, изготовленный из металла, диэлектрика или полупроводника методами высокоточной литографии. Нанолитография может создавать изображения на поверхности с разрешением 10 нм по низкой цене и с высокой скоростью, поскольку она не требует использования сложного облучающего оборудования.

Сканирующая туннельная микроскопия (STM), подробно описанная в Главе 3, широко используется для исследования электронной и атомно-молекулярной структуры поверхности проводящих материалов. Однако ее возможности этим не исчерпываются. Почти сразу же после изобретения STM было предложено и реализовано несколько способов манипулирования отдельными атомами и молекулами на поверхности. Это позволяет конструировать требуемые наноструктуры поатомно, шаг за шагом прибавляя необходимые атомы к собираемому объекту. Рассмотрим этот процесс несколько подробнее. Допустим, что на поверхности материала имеется адсорбированный атом, удерживаемый в определенной позиции теми или иными связями с атомами подложки. Когда в процессе сканирования в режиме неизменного туннельного тока зонд подходит к этому



**Рис. 13.3.** Схематическое изображение этапов процесса литографической нанопечати: а) — трафарет из твердого материала, изготовленный методом электронно-лучевой литографии, вдавливается в более мягкий резист для получения отпечатка; б) — после этого трафарет убирается; в) — оставшийся на дне канавок сильно пролеформированный мягкий материал удаляется химическим травлением.



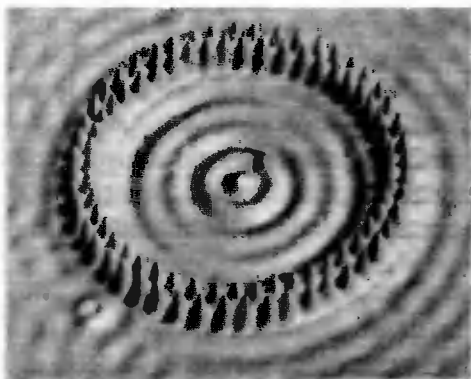
**Рис. 13.4.** Иллюстрация траектории острия сканирующего туннельного микроскопа (STM) над адсорбированным на поверхности материала атомом: а) – режим изображения, когда острие не контактирует с поверхностью, но располагается достаточно близко, чтобы получить изображение; б) – режим манипуляции, в котором острие располагается так близко к поверхности, что между ним и адсорбированным атомом возникает связь.

адсорбированному атому, его траектория искажается (рис. 13.4), что и служит источником информации о топологии поверхности. Расстояние между острием и адсорбированным атомом таково, что любые силы между ними малы по сравнению с силами, связывающими атом с поверхностью, так что адсорбированный атом при прохождении над ним острия остается на месте. Если острие подходит ближе к адсорбированному атому (рис. 13.4б) так, что взаимодействие острия с атомом становится сильнее взаимодействия между ним и поверхностью, острие может потянуть атом за собой. Захваченный атом можно оставить в любой точке поверхности путем увеличения расстояния между острием и подложкой.

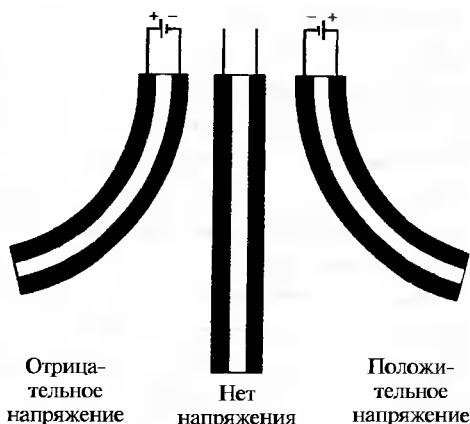
Процессы захвата и сброса атома с иглы можно сделать более надежными, меняя приложенное к ней напряжение в ту или иную сторону. Адсорбированные на поверхности материала атомы можно таким способом перегруппировывать и поатомно строить на поверхности различные наноструктуры. С целью уменьшения тепловых колебаний, которые могут вызывать термодиффузию атомов по поверхности и разрушить создаваемые структуры, ее охлаждают до температур жидкого гелия. Для сохранения чистоты поверхности такие манипуляции приходится осуществлять в условиях сверхвысокого вакуума.

На рис. 13.5 изображена наноструктура из атомов железа на поверхности меди, называемая «квантовым загон», собранная посредством STM-манипуляции. Волновая структура внутри загона – это поверхностное распределение электронной плотности в квантовой яме. Оно соответствует трем квантовым состояниям этой двумерной круглой потенциальной ямы, что дает визуальное подтверждение распределения электронной плотности, предсказанного квантовой теорией. Это изображение получено в STM при таком расстоянии между острием и поверхностью, при котором ни один атом уже не может быть перемещен. Адсорбированные атомы в этой структуре практически не связаны друг с другом. Из-за низкой производительности, трудности построения трехмерных структур, а также необходимости охлаждения подложки жидким гелием и поддержания вы-





**Рис. 13.5.** Кольцо из атомов железа на поверхности меди, образующее «квантовый загон», собрано посредством STM-острия, как описано в тексте. Волновая структура внутри загона представляет собой поверхностное распределение электронной плотности, возникающее из-за наличия небольшого числа дискретных квантomeханических энергетических уровней в круглой двумерной потенциальной яме.



**Рис. 13.6.** Схема актуатора, состоящего из двух листов однослойных нанотрубок, удерживаемых вместе двусторонним скотчем. На рисунке показано состояние при положительном напряжении (справа), нейтральное состояние (в центре) и состояние при отрицательном напряжении (слева).

сокого вакуума, STM-манипуляция не может пока считаться технологией, пригодной для крупномасштабного производства наноструктур. Важно, однако, то, что она демонстрирует возможность поатомного конструирования сложных объектов и может быть использована для создания структур типа квантового загона, интересных с физической точки зрения.

### 13.2.2. Наноприборы и наномашинны

Актуаторы — это устройства, преобразующие электрическую энергию в механическую, или наоборот. Известно, что однослойные углеродные нанотрубки при сообщении им электрического заряда деформируются. Создан основанный на этом свойстве актуатор, использующий лист из однослойных углеродных нанотрубок, продольные оси которых лежат в плоскости листа, но случайным образом разориентированы друг относительно друга. Актуатор состоял из полос размером  $3 \times 20$  мм и толщиной 25 — 50 мкм. Две полоски соединялись друг с другом с помощью двустороннего скотча, как показано на рис. 13.6. Изолирующий пластиковый зажим скреплял листы сверху и фиксировал электрические контакты. Листы помещали в электролит из одномолярного раствора NaCl. Несколько вольт приложенного напряжения вызывает отклонение на конце актуатора до сантиметра, которое меняет направление на противоположное при изменении полярности напряжения, как показано на рис. 13.6. Подключение переменного напряжения вызывает колебания кантилевера. Этот тип актуатора называется биморфным

пъезокантилеверным, потому что отклик устройства зависит от деформации противоположных электродов. Строго говоря, этот актуатор не является ни NEMS-, ни MEMS-прибором, из-за больших размеров электродов. Однако он работает благодаря эффекту зарядания отдельных углеродных нанотрубок и показывает, что возможно создание наноразмерных актуаторов, использующих всего три однослойные углеродные нанотрубки. Две внешние трубки должны быть металлическими, а внутренняя — изолирующей. Они должны быть выставлены параллельно осям и находиться в плотном контакте.

Хотя электронно-лучевую литографию можно использовать для получения кремниевых структур размером  $\sim 10$  нм и менее, производство наномашин в сколько-нибудь значительных количествах пока не организовано. Прежде чем будет достигнут существенный прогресс в технологии, необходимо преодолеть ряд трудностей. Первая проблема — это связь с наноустройством и определение его положения. Вторая сложность состоит в скудности имеющихся сведений о механическом поведении объектов, у которых до 10% атомов находятся на или около поверхности. Рассмотрим некоторые вопросы наномеханики подробнее.

Резонансная частота  $f_0$  балки, закрепленной одним концом, определяется выражением

$$f_0 \sim \left[ \frac{E}{\rho} \right]^{1/2} \frac{b}{L^2}, \quad (13.1)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность,  $b$  — толщина балки, а  $L$  — ее длина. Для балок из поликристаллического кремния микрометрового размера результаты экспериментальной проверки зависимости частоты от  $1/L^2$  показаны на рис. 13.2. Заметим, что в микрометровом диапазоне частоты составляют сотни килогерц. Тогда балка, имеющая длину 10 нм и толщину 1 нм, будет иметь резонансную частоту в  $10^5$  раз больше, то есть порядка 20 — 30 ГГц. С уменьшением размеров и ростом частоты амплитуда колебаний падает, так что в этом частотном диапазоне смещения свободного конца балки могут лежать в интервале от пикометров ( $10^{-12}$  м) до фемтометров ( $10^{-15}$  м).

Столь малые амплитуды колебаний да еще на таких высоких частотах детектировать весьма сложно. Оптические методы, используемые в микрометровом диапазоне для регистрации смещения кончика кантилевера в сканирующей зондовой микроскопии, не применимы из-за дифракционного предела. Он наступает, когда размер объекта, от которого отражается свет, становится меньше, чем длина волны света. Для регистрации перемещения в MEMS-устройствах обычно используют специальный первичный преобразователь (см. например схему акселерометра на рис. 13.1). В упомянутом приборе деформация упругих элементов детектируется по изменению емкости, измеряемому электрической схемой. Неясно, возможно ли построить преобразователь, который сможет определять смещение всего  $10^{-15}$  —  $10^{-12}$  м на частотах до 30 ГГц. Эти проблемы представляют существенные препятствия для развития NEMS-устройств.



Существует, однако, несколько заслуживающих внимания преимуществ NEMS-устройств, которые создают хорошую перспективу их дальнейшего развития. Малая эффективная масса нанометровой балки делает ее резонансную частоту чрезвычайно чувствительной к незначительным изменениям массы. Было показано, например, что собственная частота микрокантилеверов может реагировать на адсорбцию небольшого числа атомов или единичных молекул на поверхности. Это стало принципиальной основой для множества очень высокочувствительных датчиков.

В отсутствие трения груз на пружине колебался бы бесконечно долго с постоянной амплитудой. Однако из-за сопротивления воздуха и внутреннего трения в пружине этого не происходит. Обычно сила трения (демпфирующая сила) пропорциональна скорости  $dx/dt$  осциллирующей массы  $M$ . Уравнение движения пружины записывается как:

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = 0, \quad (13.2)$$

где  $K$  — жесткость пружины.

При малых коэффициентах затухания  $b$  решением этого уравнения является выражение:

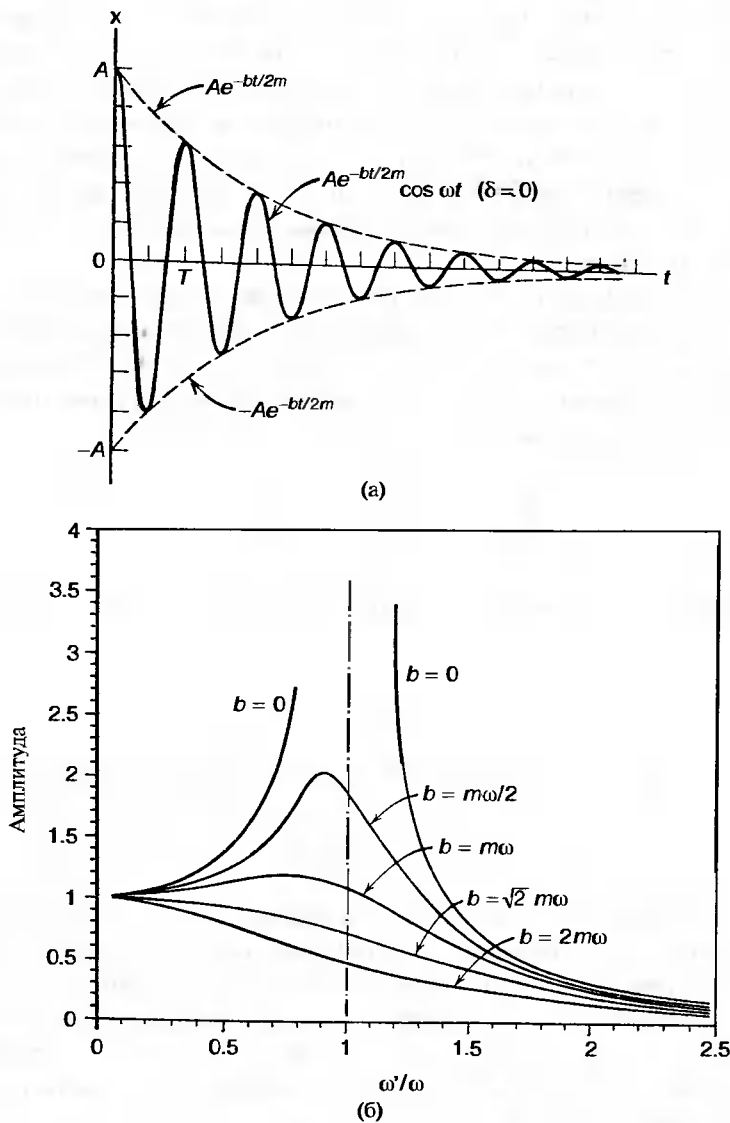
$$X(\omega) = A \exp \frac{-bt}{2M} \cos(\omega t + \delta), \quad (13.3)$$

где  $\omega$  — частота затухающих колебаний, определяемая формулой:

$$\omega = \left[ \left( \frac{K}{M} \right) - \left( \frac{b}{2M} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (13.4)$$

Уравнение (13.3) описывает систему, осциллирующую с определенной частотой  $\omega$  и амплитудой, экспоненциально уменьшающейся со временем. Смещение как функция времени показано на рис. 13.7а. Для колеблющейся закрепленной балки миллиметрового размера главным источником демпфирования является сопротивление воздуха, пропорциональное площади балки. Для случая нанометрового кантилевера эта площадь будет очень маленькой, что значительно понижает коэффициент затухания  $b$ .

Если к гармоническому осциллятору приложена внешняя осциллирующая сила  $F_0 \cos(\omega' t)$ , то при равенстве частот вынуждающей силы  $\omega'$  и собственной частоты  $\omega_0 = (K/M)^{1/2}$  осциллятора происходит очень большое увеличение амплитуды. Это явление называется резонансом. Рост амплитуды зависит от величины  $b$  в уравнении (13.2). Рис. 13.7б показывает, как величина  $b$  влияет на амплитуду резонанса: чем меньше  $b$ , тем уже резонансный максимум и больше увеличение амплитуды. Добротность  $Q$  для резонанса определяется выражением  $Q = \omega_0 / \Delta\omega$ , где  $\Delta\omega$  — это ширина резонансного пика на полувывоте, а  $\omega_0$  — резонансная частота. Добротность — это запасенная энергия, отнесенная к рассеянной энергии за цикл, так что обратная величина добротности  $1/Q$  является мерой рассеяния



**Рис. 13.7.** Для затухающего гармонического осциллятора показаны: а) — зависимость смещения свободно колеблющегося осциллятора от времени (вынуждающая сила отсутствует), б) — зависимость амплитуды осциллятора при наличии вынуждающей силы от отношения вынуждающей частоты  $\omega'$  к частоте собственных колебаний  $\omega$  для различных значений коэффициента затухания  $b$ .  $F_0$  — амплитуда вынуждающей силы.

энергии. Наноразмерные кантилеверы имеют очень высокие значения добротности  $Q$  и при колебаниях рассеивают мало энергии. Приборы на их основе обладают высокой чувствительностью к внешнему демпфированию, что существенно для их применения в качестве датчиков. Кроме того, они обладают низким уров-



нем термомеханических шумов, что означает возможность достижения высокой реальной чувствительности прибора. В обычных электрических устройствах добротность порядка нескольких сотен считается высокой, тогда как NEMS-осцилляторы могут иметь  $Q$  в 1000 раз больше. Другое преимущество NEMS-приборов — очень маленькое энергопотребление. Мощности в пиковатт ( $10^{-12}$  Вт) достаточно для работы NEMS-прибора с низким отношением сигнал/шум.

Для оценки потенциала различных вариантов наномашин использовалось компьютерное моделирование. Рис. 13.8 демонстрирует идею изготовления шестеренок из нанотрубок. Зубьями шестеренки могут быть молекулы бензола, присоединенные с внешней стороны нанотрубки. Ведущее зубчатое колесо в левой части рисунка заряжено таким образом, чтобы дипольный момент был ориентирован поперек оси трубки. Приложение переменного электрического поля может заставить эту шестеренку вращаться. Ключевой частью любой наномашин является способ приведения ведущей шестеренки в движение. Так, для перекачивания молекулы  $C_{60}$  по поверхности (рис. 13.9) идеально плоского ионного кристалла (например хлорида калия) было предложено использовать электрическое поле, которое не требует контакта с наноструктурой. Приложение электрического поля будет поляризовать молекулу  $C_{60}$ , перемещая положительные и отрицательные заряды на противоположные стороны сферы, как показано на рисунке. Поскольку молекула имеет большую поляризуемость и большой диаметр, индуцируется большой электрический дипольный момент. Если взаимодействие между дипольным моментом и приложенным электрическим полем больше, чем взаимодействие между молекулой и поверхностью материала, вращение вектора электрического поля вызовет перекачивание молекулы  $C_{60}$  по поверхности.

Атомная силовая микроскопия (AFM), описанная в Главе 3, использует острую иглу, установленную на кончике кантилевера, которым сканируют поверхность материала на небольшой высоте, измеряя прогиб кантилевера. Кантилеверы

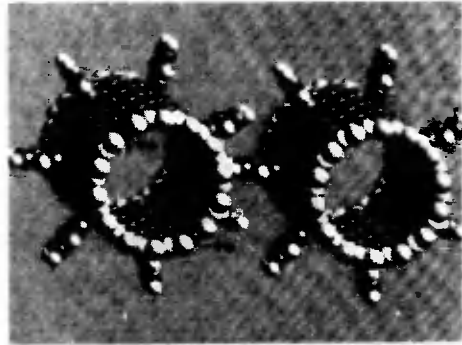


Рис. 13.8. Иллюстрация предложенного метода изготовления шестеренок путем прикрепления молекул бензола к внешней стороне углеродных нанотрубок.

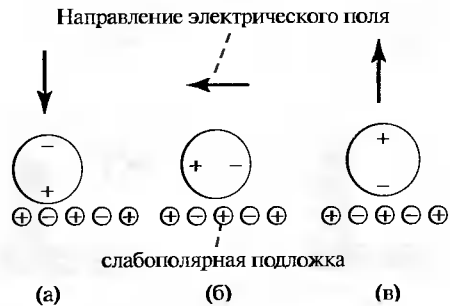
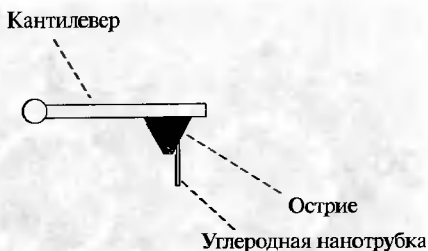
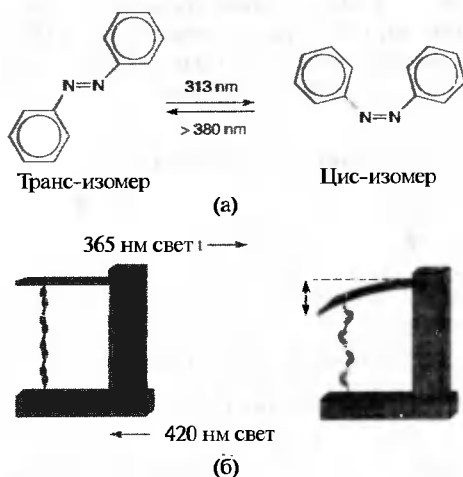


Рис. 13.9. Схема перекачивания адсорбированной молекулы  $C_{60}$  (большие окружности) по поверхности ионного кристалла со знакопеременными зарядами атомов (маленькие окружности) внешним вращающимся электрическим полем (стрелки).



**Рис. 13.10.** Схема размещения однослойной углеродной нанотрубки на кантилере атомного силового микроскопа.



**Рис. 13.11.** а) — индуцированная ультрафиолетовым светом цис-транс изомеризация азобензола; б) — молекулярная машина, основанная на индуцированных светом изомерных превращениях азобензольного полимера, который сокращается при переходе в цис- форму, вызывая изгиб кантилера.

производят фотолитографическими методами из кремния, диоксида кремния и нитрида кремния. Их типичные размеры — 100 мкм в длину и около 1 мкм в толщину, а жесткость — от 0,1 до 1,0 Н/м. Высокой чувствительности и разрешения можно добиться, работая в режиме квазиконтакта иглы с поверхностью. При этом измеряют изменение амплитуды смещений кончика кантилевера, осциллирующего вблизи частоты резонанса, при легком касании поверхности зондом. Единственная сложность состоит в том, что если поверхность слишком твердая, касание может сломать иглу. Группа из Rice University показала, что использование в качестве материала иглы углеродных нанотрубок может стать решением данной проблемы. Нанотрубка прикреплялась к игле обычного кремниевого кантилевера сбоку с помощью мягкого акрилового клея, как показано на рис. 13.10. Если при ударе нанотрубки о поверхность возникает сила бо́льшая, чем критическая сила продольного изгиба, возникает неустойчивость Эйлера; нанотрубка изгибается, а не ломается и затем возвращается в исходное состояние. Склонность нанотрубок к складыванию вместо разрушения делает повреждение кончика маловероятным. Нанотрубка, используемая в качестве зонда для АФМ, обладает еще одним полезным свойством: она служит в качестве демпфера, который смягчает удар при каждом касании поверхности. Такой зонд может быть применен и в контактных режимах измерения нормальной и латеральной компоненты сил взаимодействия с поверхностью. Благодаря малому поперечному сечению и большому отношению длины к диаметру такого зонда, он может проникать в глубокие канавки на поверхности, которые недоступны для обычных зондов. Электропроводные нанотрубки могут использоваться и как зонды для сканирующей туннельной микроскопии.

Молекула азобензола, изображенная на рис. 13.11а, при облучении светом длиной волны 313 нм может изменить свою конформацию с транс-изомерной на

цис-изомерную. Изомеры — это молекулы, состоящие из одинаковых атомов и имеющие то же самое количество связей, но различную равновесную конфигурацию. Облучая цис-изомер светом с длинной волны более 380 нм, можно вернуть цис-форму в первоначальную транс-форму. Эти две формы различаются оптическим спектром поглощения. Заметим, что цис-изомер короче, чем транс-изомер. Азобензол можно полимеризовать, и в полимерной форме он также может подвергаться транс-цис превращению под действием 365-нанометрового излучения. Когда это происходит, длина полимерной цепочки уменьшается. Группа из Мюнхенского Университета построила молекулярную машину, основанную на фотоизомеризации азобензольного полимера. Они прикрепили молекулу полимера в транс-форме к кантилеверу в атомном силовом микроскопе, как показано на рис. 13.11b, а потом облучили его светом с длиной волны 365 нм, заставив полимер сжаться и изогнуть балку. Облучение светом с длинной волны 420 нм возвращает полимер в транс-форму, позволяя балке вернуться в исходное положение. При попеременном облучении полимера импульсами света 420 и 365 нм балка будет совершать колебания. Это — первая демонстрация искусственной одномолекулярной машины, которая преобразует энергию света в физическую работу.

### 13.3. Молекулярные и супрамолекулярные переключатели

Методы литографии, обычно используемые при изготовлении кремниевых чипов для компьютеров, приближаются к своим пределам в плане уменьшения размеров элементов схемы. Наноразмерная архитектура становится более сложной в изготовлении и более дорогой. Это мотивировало усилия по синтезу молекул, способных служить переключателями. Молекулярные переключатели могли бы стать основой устройств хранения информации и логических схем в компьютерах, использующих двоичную систему. Молекула *A*, которая может находиться в двух различных состояниях, скажем, в формах *A* и *B* и обратимо переводиться внешними воздействиями, (свет, напряжение) из одного состояния в другое, может быть использована для запоминания информации. Для того, чтобы рассматривать молекулу в качестве хранилища нуля или единицы, необходимых для двоичной логики, переключение внешними воздействиями между двумя состояниями должно быть быстрым и обратимым. Оба состояния должны быть термостойчивыми и способными переключаться в обе стороны много раз. Более того, эти два состояния должны быть различимыми для некоторого зонда *R*. Такое зондирование называется режимом чтения. На рис. 13.12 пред-

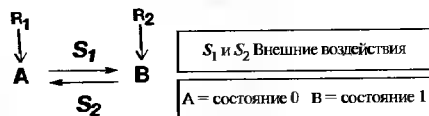
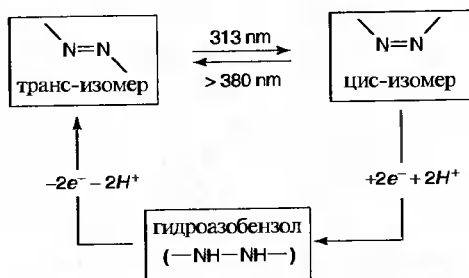


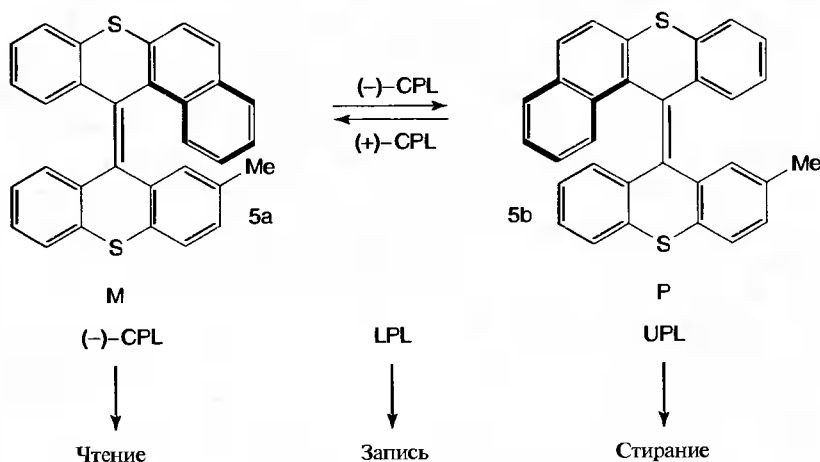
Рис. 13.12. Схематическое представление элементов молекулярного переключателя. Внешнее воздействие  $S_1$  изменяет состояние молекулы из 0 в 1, а  $S_2$  возвращает молекулу в состояние 0.



**Рис. 13.13.** Схема управления процессом переключения азобензола посредством фотоизомеризации (верх рисунка) и электрохимии (низ рисунка), позволяющая реализовать двухрежимный переключатель.

ется термоустойчивой, и незначительное нагревание может вернуть ее в транс-форму, что препятствует практическому применению оптических методов переключения в вычислительной технике. Использование электрохимического окисления и восстановления может преодолеть эту термическую неустойчивость азобензола. На рис. 13.13 показано, как цис-изомер восстанавливается до гидроазобензола в электрохимическом процессе путем добавления двух атомов водорода под действием более отрицательного потенциала, а затем возвращается к транс-изомеру путем окисления, удаляющего атомы водорода.

Хиральный оптический молекулярный переключатель, изображенный на рис. 13.14, для индуцирования переходов между изомерами использует свет с кру-



**Рис. 13.14.** Схема молекулы, которую можно переключать между двумя состояниями, обозначенными М и Р, используя свет с круговой поляризацией (CPL). Положение молекулярного переключателя считается линейно поляризованным светом (LPL). Стирание информации осуществляется с помощью неполяризованного света (UPL).

ставлена схема основных элементов молекулярного переключателя, в котором воздействие  $S_1$  вызывает переключение из состояния 0 в состояние 1, а воздействие  $S_2$  индуцирует обратное переключение. Существует множество различных видов молекулярных переключателей.

Примером такого молекулярного переключателя может служить устройство на основе молекулы азобензола, которая имеет две изомерных формы, изображенные на рис. 13.11а. К сожалению, цис-форма азобензола не является термоустойчивой, и незначительное нагревание может вернуть ее в транс-



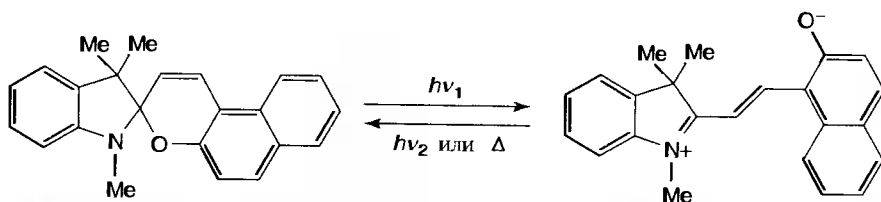


Рис. 13.15. Фотохимическое переключение спиропирана (слева) в мероцианин (справа) ультрафиолетовым облучением с энергией квантов  $h\nu_1$ . Красный свет (энергия квантов  $h\nu_2$ ) или тепло ( $\Delta$ ) вызывает обратное конформационное изменение молекулы.

говой поляризацией (CPL). Облучение молекулы в М-форме светом с левосторонней круговой поляризацией (–)–CPL, показанной в левой части рисунка, вызывает вращение верхней четырехкольцевой группы от структуры правосторонней спирали к левосторонней (Р-форма), как показано на рисунке. Свет с правосторонней круговой поляризацией (+)–CPL вызывает обратное превращение. Для чтения состояния переключателя можно использовать линейно поляризованный свет (LPL), регистрируя изменение плоскости поляризации. Информацию можно стереть неполяризованным светом (UPL).

Конформационные изменения, включающие перегруппировку связей в молекуле, также могут быть основой для молекулярного переключателя. Когда бесцветный спиропиран, показанный в левой части рис. 13.15, облучается ультрафиолетовыми квантами  $h\nu_1$ , углеродно-кислородные связи раскрываются и образуется мероцианин, изображенный в правой части рис. 13.15. Когда мероцианин облучают видимым (красным) светом (кванты с энергией  $h\nu_2$ ) или нагревают ( $\Delta$ ), происходит обратная перестройка молекул и образуется спиропиран.

Для изготовления молекулярного переключателя использовали и катенановые молекулы, состояние которых меняется при подводе напряжения.

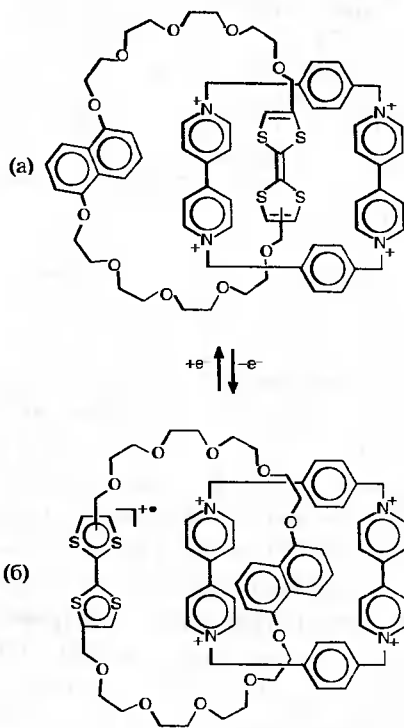
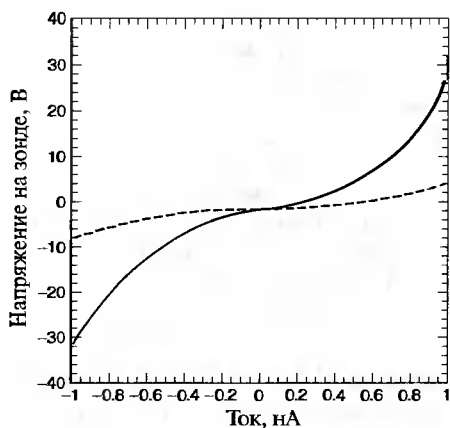


Рис. 13.16. Иллюстрация способного к переключению катенана, изменяющего конформацию при приложении напряжения, которое вызывает окисление ( $-e^-$ ) от верхнего (· ·) изомерного состояния к нижнему (·), и восстановление ( $+e^-$ ) для обратного превращения.



**Рис. 13.17.** Вольтамперные характеристики октантиолового монослоя на золотой подложке, полученные с помощью покрытого золотом STM-острия. В действительности были получены пять кривых, но показаны только две из них: самая нижняя (---) и самая верхняя (—). Сплошная кривая соответствует четырехкратному увеличению тока по сравнению с штриховой базисной кривой.

циклофановой группы, кольцо которой содержит атомы азота. Это приводит к изменению структуры, которое по существу заключается в повороте кольца, расположенного в левой части молекулы (см. рис. 13.16).

Интересный аспект этой процедуры состоит в обнаружении электропроводности некоторых молекул, хотя и не очень высокой. Для измерения проводимости длинных цепных молекул использовали STM. На поверхности золота посредством самосборки формировали монослой октантиола. Группа серы на конце молекулы связана с поверхностью способом, показанным на рис. 10.2 – 10.4 (Глава 10). Затем часть молекул была удалена растворением и заменена 1,8-оксандитиолом, у которого серные группы расположены на обоих концах цепочки. Методом STM монослой сканировали острием, покрытым золотом, до обнаружения молекулы 1,8-оксандитиола. Затем острие приводили в контакт с концом молекулы, чтобы образовать электрическую цепь между острием и подложкой из золота. Молекулы октантиола, связанные только с нижним золотым электродом, служили молекулярными изоляторами, электрически изолируя оксандитиоловые проволоки. После этого напряжение между острием и нижним золотым электродом увеличивали и измеряли ток. В результате получилось пять ясно различимых семейств кривых, каждое из которых получается из базисной кривой, изображенной на рис. 13.17 пунктирной линией, путем умножения на небольшое целое число. На рисунке приведены только верхняя и нижняя кривые. Базисная кривая соответствует проводимости одной молекулы дитиола; другие кривые соот-

Катенановыми называются молекулы, в которых одно молекулярное кольцо механически сцеплено с другим кольцом, как показано на рис. 13.16. Два различных состояния переключателя длиной 1 нм и шириной 0,5 нм показаны на рис. 13.16а и 13.16б. Для такого применения монослой катенана, закрепленный амфифильными фосфолипидными противоионами, помещают между двумя электродами. Структура, показанная на рис. 13.16а, — это разомкнутое состояние переключателя, так как такая конфигурация проводит электричество хуже, чем структура, изображенная на рис. 13.16б. Когда молекула окислена приложенным напряжением, которое удаляет электрон, тетратиафульвалиновая группа, содержащая серу, становится положительно ионизированной и, таким образом, электростатически отталкивается от

ветствуют проводимости нескольких таких молекул. Следует отметить, что ток достаточно мал, а оценка сопротивления молекулы дает величину около 900 МОм.

Разработав методику измерения электропроводности одной цепной молекулы, исследователи стали задаваться вопросом, можно ли создать молекулу, проводимость которой можно было бы изменять скачком как в выключателе. Они использовали относительно простую молекулу, изображенную на рис. 13.18 и содержащую тиоловую группу (SH—), которая может прикрепляться к золоту, потеряв атом водорода. Молекула 2-амино-4-этилнилфенил-4-этилнилфенилфенил-5-нитро-1-бензолтиолата, состоит из трех бензольных колец, последовательно связанных атомами углерода с тройными связями. К среднему кольцу прикреплен донор электронов — аминогруппа (NH<sub>2</sub>—), выталкивающая электроны на кольцо. На другой стороне кольца находится акцептор электронов — нитрогруппа (NO<sub>2</sub>—), оттягивающая электроны с кольца. В результате этого центральное кольцо обладает большим электрическим дипольным моментом. На рис. 13.19 показаны вольтамперные характеристики этой молекулы, прикрепленной обоими концами к золотым электродам. Ток по ней начинает идти при напряжении 1,6 В, затем быстро увеличивается и резко падает при напряжении 2,1 В. Такая характеристика с отрицательным дифференциальным сопротивлением наблюдается при температуре 60 К, а при комнатной температуре зависимость имеет обычный вид. Предложенный механизм для эффекта состоит в том, что молекула изначально является непроводящей, а при напряжении, на котором наблюдается пик тока, она получает электрон, образуя радикальный ион, и становится проводящей. При дальнейшем увеличении напряжения к молекуле добавляется второй электрон и она становится непроводящим дианионом.

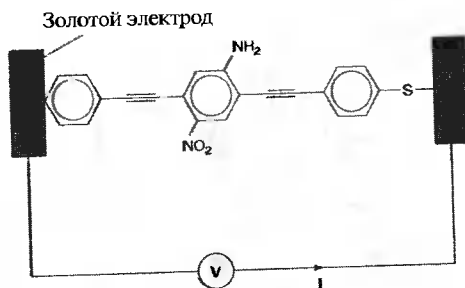


Рис. 13.18. Схема электронного переключателя, выполненного на проводящей молекуле, прикрепленной концами к золотым электродам. Первоначально молекула является непроводящей, но при достижении напряжения значения, достаточного для добавления к молекуле электрона с электрода, она становится проводящей. Дальнейшее увеличение напряжения опять делает ее непроводящей из-за добавления второго электрона.

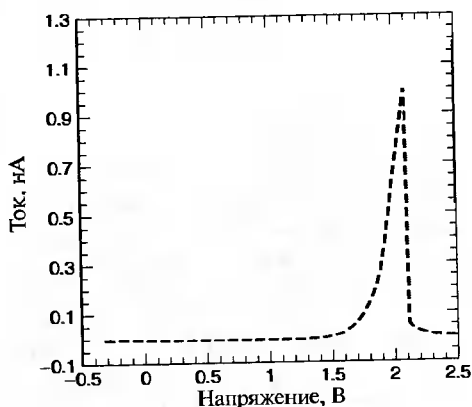


Рис. 13.19. Вольтамперные характеристики электронного переключателя, изображенного на рис. 13.18.

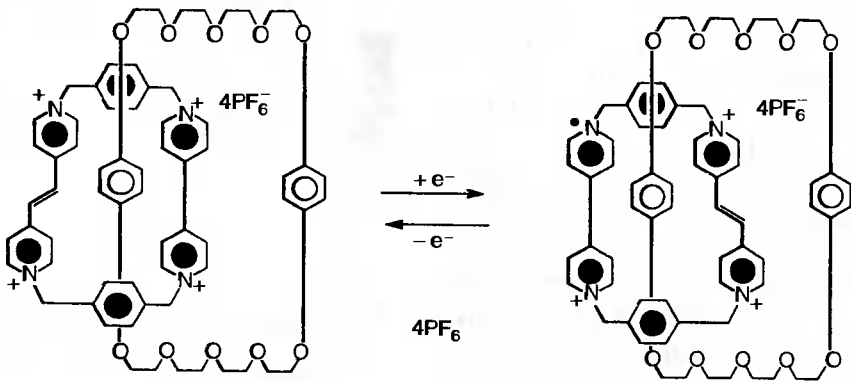


Рис. 13.20. Молекула роксатана, используемая в переключателе, схематично изображенном на рис. 13.21, для создания логических элементов на молекулярной основе.



Рис. 13.21. Поперечное сечение молекулярного переключателя, изготовленного методом литографии на основе роксатана, молекула которого показана на рис. 13.20. Монослой роксатана помещается между алюминиевыми электродами, находящимися на подложке. Верхний электрод покрыт слоем титана, а нижний — слоем оксида алюминия.

можно соединять друг с другом. Схематическое изображение поперечного сечения отдельного переключателя показано на рис. 13.21. Каждое устройство состоит из монослоя молекул роксатана, помещенного между двумя параллельными электродами, изготовленными из алюминия (Al). Верхний электрод на рисунке покрыт слоем титана (Ti), а нижний — слоем оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), который образует туннельный барьер.

Для производства этого переключателя нижний электрод был изготовлен литографическим нанесением алюминиевых проволок диаметром 0,6 мкм на кремниевую подложку. Затем этот электрод окисляли с образованием слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и на него осаждали монослой молекул роксатана, показанных на рис. 13.20,

Разумеется, демонстрации того, что молекула может проводить электричество и того, что этой проводимостью можно управлять, недостаточно для разработки компьютера. Для формирования логических элементов (вентилей) молекулярные переключатели необходимо соединить между собой. Молекула роксатана, показанная на рис. 13.20, может менять конформацию при получении или потере электрона посредством вращения кислородного кольца в левой части рис. 13.20, подобно тому, как это происходит в катенане (рис. 13.16). Это было использовано для разработки переключающих устройств, которые

в виде пленки Ленгмюра-Блоджетт (см. Главу 10). Затем через контактную маску осаждали слой титана толщиной 5 мкм и более толстый слой алюминия.

На рис. 13.22 показаны вольтамперные характеристики такого устройства. Приложение напряжения  $-2$  В в режиме чтения вызывает резкое увеличение тока. Переключатель может быть открыт приложением напряжения  $0,7$  В. Ток в открытом состоянии отличался от тока в закрытом состоянии в  $60-80$  раз. Для создания матрицы логических элементов, имеющих перспективу применения в компьютерах, множество таких переключателей должны быть собраны в массивы. Два переключателя ( $A$  и  $B$ ), соединенные, как показано в верхней части рис. 13.23, могут функционировать как логический элемент И. Для получения напряжения на его выходе оба переключателя должны находиться во включенном состоянии. Выходной сигнал должен быть малым или его вообще не должно быть, когда оба переключателя выключены, или включен только один из них. На рис. 13.23 показан выходной сигнал элемента для различных положений переключателей  $A$  и  $B$ , называемых адресными уровнями. Когда оба переключателя выключены ( $A = B = 0$ ) тока нет, когда включен только один из переключателей ( $A = 0$  и  $B = 1$ , или  $A = 1$  и  $B = 0$ ) ток очень мал. Только сочетание  $A = 1$  и  $B = 1$  для обоих переключателей обеспечивает значительный выходной ток, показывая, что устройство действительно может работать как логический элемент И. Эти результаты демонстрируют потенциал

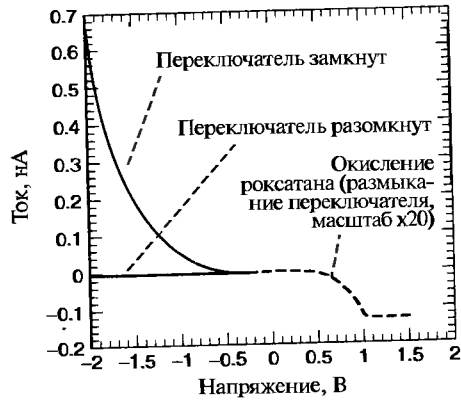


Рис. 13.22. Вольтамперные характеристики молекулярного переключателя, изображенного на рис. 13.21.

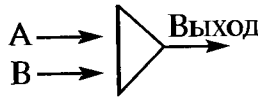


Рис. 13.23. Реально полученная таблица истинности логического элемента И, изготовленного из двух молекулярных переключателей  $A$  и  $B$ , соединенных как показано сверху. График демонстрирует, что выходной сигнал (большой ток) появляется только в том случае, когда оба переключателя находятся во включенном состоянии ( $A = 1$  и  $B = 1$ ). Адресные уровни, помещенные внизу графика, показывают возможные состояния переключателей  $A$  и  $B$ : включено (1) и выключено (0).

использования молекулярных переключающих устройств для компьютерных технологий будущего.

## Литература

- R. P. Andres et al. «The Design, Fabrication, and Electronic Properties of Self Assembled Molecular Nanostructures,» in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. H. S. Nalwa. ed. Academic Press, San Diego. 2000, Vol. 3, Chapter 4.
- D. Bishop, P. Gammel. and C. R. Giles, «Little Machines that Are Making It Big,» *Phys. Today* 54. 38 (Oct. 2001).
- R. Dagani. «Building from the Bottom Up,» *Chem. Eng. News* 28 (Oct 16, 2000).
- C. M. Lieber, «The Incredible Shrinking Circuit.» *Sci. Am.* 39. 59 (Sept. 2001).
- M. A. Reed and J. M. Tour, «Computing with Molecules.» *Sci. Am.* 38. 86 (June 2000).
- M. Roukes, «Plenty of Room Indeed,» *Sci. Am.* 39. 48 (Sept. 2001).
- M. Roukes. «Nanoelectromechanical Systems Face the Future.» *Phys. World* (Feb. 2001)
- D. Ruger and P. Hansma. «Atomic Force Microscopy,» *Phys. Today* 43, 23 (Oct. 1990).
- J. A. Stroscio and D. M. Eigler, «Atomic and Molecular Manipulation with a Scanning Tunneling Microscope.» *Science* 254. 1319 (1991).
- G. M. Whiteside and J. C. Love, «The Art of Building Small.» *Sci. Am.* 39, 285 (Sept. 2001).

# ПРИЛОЖЕНИЕ А.

## ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАЗНЫХ РАЗМЕРНОСТЕЙ

### А.1. Введение

В Главе 9, посвященной квантовым точкам, проволокам и ямам, было показано, что размерность системы сильно влияет на ее свойства. Это один из новых существенных факторов, делающих нанофизику такой интересной. В этом приложении собраны некоторые важные формулы, обобщающие роль размерности в свойствах объектов.

### А.2. Делокализация

Область, занимаемая подсистемой электронов проводимости в случаях одно-, дву- и трехмерного пространства, — это длина, площадь и объем в первом столбце таблицы А.1. Во втором столбце приведены размеры элементарной ячейки в  $k$ -пространстве, а в третьем — размеры области Ферми (определяющейся неравенством  $E < E_F$ ), занимаемой делокализованными электронами, где  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ . В четвертом столбце приведены выражения для  $k^2$  в этих трех случаях. Количество электронов  $N$ , находящихся в занимаемой области из столбца 3 при температуре, равной абсолютному нулю, и плотность состояний  $D(E)$ , определяемую как  $D(E) = dN(E)/dE$ , приведена в таблице А.2. Из нее видно, что с ростом энергии плотность состояний уменьшается в случае одного измерения, остается постоянной в двух и растет в трех измерениях. Таким образом, количество электронов и плотность состояний как функции энергии в этих трех случаях ведут себя существенно отличающимся образом, как можно видеть на рисунках 9.9, 9.10 и 9.15.

### А.3. Частичная локализация

Электроны проводимости в наноструктурах могут быть частично локализованы, а частично делокализованы в зависимости от формы и размерности структуры. Одним предельным случаем является квантовая точка, в которой они полностью локализованы, другим — объемное тело, в котором наблюдается полная делокализация. Промежуточные случаи включают квантовые проволоки, длинные в одном измерении и очень маленькие в поперечнике, и квантовые ямы в форме слоев нанометровой толщины и значительно большей длины и ширины. В квантовой проволоке электроны локализованы по двум измерениям и делокализованы по третьему, а в квантовой яме наблюдается обратное соотношение. В таблице А.3 приведены количества электронов и плотность состояний в этих четырех случа-

ях, а на рисунках 9.9 и 9.10 их зависимости от энергии показаны графически. Энергетические уровни квантовой ямы могут быть вырождены. Более подробно этот вопрос изложен в L. Jacak, P. Hawrylak and A. Wojs, Quantum dots, Springer, Berlin, 1998, Section 3.1.

Формулы, представленные в этом приложении, относятся к идеальному случаю изотропных систем, в которых Ферми-поверхность в двумерном случае является кругом, а в трехмерном – сферой. Формулы для объемного тела в последней строке таблицы А.3 приведены в предположении о существовании единственной зоны проводимости. На практике такие зоны сложнее и их больше, но эти упрощенные выражения служат для пояснения роли, которую эффекты электронной локализации и делокализации играют в наноструктурах.

Таблица А.1. Свойства координатного и *k*-пространства в одном, двух и трех измерениях

Элемент пространства	Элементарная ячейка в <i>k</i> -пространстве	Ферми-область	Значение <i>k</i> <sup>2</sup>	Размерность
Длина <i>l</i>	2π/ <i>l</i>	2 <i>k<sub>F</sub></i>	<i>k<sub>x</sub></i> <sup>2</sup>	Один
Площадь <i>A</i> = <i>l</i> <sup>2</sup>	(2π/ <i>l</i> ) <sup>2</sup>	π <i>k<sub>F</sub></i> <sup>2</sup>	<i>k<sub>x</sub></i> <sup>2</sup> + <i>k<sub>y</sub></i> <sup>2</sup>	Дво
Объем <i>V</i> = <i>l</i> <sup>3</sup>	(2π/ <i>l</i> ) <sup>3</sup>	4π <i>k<sub>F</sub></i> <sup>3</sup> /3	<i>k<sub>x</sub></i> <sup>2</sup> + <i>k<sub>y</sub></i> <sup>2</sup> + <i>k<sub>z</sub></i> <sup>2</sup>	Три

Таблица А.2. Количество электронов *N*(*E*) и плотность состояний *D*(*E*) = *dN*(*E*)/*dE* как функция энергии *E* электронов, делокализованных по одному, двум и трем измерениям. *A* = *l*<sup>2</sup>, *V* = *l*<sup>3</sup>

Количество электронов <i>N</i>	Плотность состояний <i>D</i> ( <i>E</i> )	Делокализованных измерений
$N(E) = 4k_F / (2\pi/l) = (2l/\pi)(2m/\hbar^2)^{1/2} E^{1/2}$	$D(E) = (l/\pi)(2m/\hbar^2)^{1/2} E^{-1/2}$	1
$N(E) = 2\pi k_F^2 / (2\pi/l)^2 = (A/2\pi)(2m/\hbar^2) E$	$D(E) = (A/2\pi)(2m/\hbar^2)$	2
$N(E) = 2(4\pi k_F^3 / 3) / (2\pi/l)^3 = (V/3\pi^2)(2m/\hbar^2)^{3/2} E^{3/2}$	$D(E) = (V/2\pi^2)(2m/\hbar^2) 3/2 E^{1/2}$	3

Таблица А.3. Количество электронов *N*(*E*) и плотность состояний *D*(*E*) = *dN*(*E*)/*dE* как функция энергии *E* электронов, делокализованных/локализованных в квантовых точках, проволоках, ямах и объемных телах

Тип	Количество электронов <i>N</i>	Плотность состояний <i>D</i> ( <i>E</i> )	Размерности	
			Делокализованные	Локализованные
Точка	$N(E) = 2\sum d_i \Theta(E - E_{iw})$	$D(E) = 2\sum d_{id} \delta(E - E_{iw})$	0	3
Проволока	$N(E) = (2L/\pi)(2m/\hbar^2)^{1/2} E$	$D(E) = (L/\pi)(2m/\hbar^2)^{1/2} \sum d_i \delta(E - E_{iw})^{1/2}$	1	2
Яма	$N(E) = (A/2\pi)(2m/\hbar^2) \times \sum d_i \delta(E - E_{iw})$	$D(E) = (A/2\pi)(2m/\hbar^2) \times \sum d_i \sum d_{id} \delta(E - E_{iw})^{1/2}$	2	1
Объем	$N(E) = (V/3\pi^2) \times (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{3/2}$	$D(E) = (V/2\pi^2) \times (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}$	3	0

Вырождение локализованных уровней энергии обозначено как *d<sub>i</sub>*. Функция Хевисайда *Q*(*x*) равна 0 при *x* < 0 и 1 при *x* > 0, дельта-функция *d*(*x*) равна 0 при *x* ≠ 0, бесконечна при *x* = 0, а ее интеграл равен 1.



## ПРИЛОЖЕНИЕ В.

### ТАБЛИЦЫ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В этой книге обсуждаются различные типы наноструктур, многие из которых состоят из полупроводников IV группы или соединений типа  $A^{III}B^V$ , например GaAs, или  $A^{II}B^{VI}$ , таких как CdS со структурой цинковой обманки, или сфалерита, показанной на рисунке 2.8. В нанометровых масштабах свойства этих материалов зачастую изменяются. Полезно собрать в приложении набор таблиц с величинами, характеризующими различные свойства этих веществ в объемном состоянии, так чтобы на них при необходимости можно было сослаться в тексте книги.

В таблицах В.1 – В.5 содержатся кристаллографические и близкие к ним данные. Информация об электронной структуре, такая как ширина щели, эффективные массы, подвижности, ионизационные потенциалы доноров и акцепторов и диэлектрические проницаемости представлена в таблицах В.6 – В.11. Эти таблицы используются в книге наиболее часто. Для удобства в таблицах В.12 – В.21 собраны дополнительные сведения, которые могут представлять интерес для читателей. Сюда относятся показатели преломления (таблица В.12), температуры плавления и теплоты образования (таблицы В.13 и В.14), некоторые термодинамические характеристики, такие как температуры Дебая, удельные теплоемкости и теплопроводности (таблицы В.15 – В.17). Далее представлены механические свойства, включая коэффициенты теплового линейного расширения, объемного сжатия и микротвердость (таблицы В.18 – В.20). И, наконец, в таблице В.21 приведены значения магнитной восприимчивости соединений типа  $A^{III}B^V$ .

**Таблица В.1.** Постоянные решетки  $a$  (в нанометрах) для полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al	0,545	0,566	0,614	Zn	0,541	0,567	0,610
Ga	0,545	0,565	0,610	Cd	0,583	0,605	0,648
In	0,587	0,606	0,648	Hg	0,585	0,608	0,646

Значения для Si и Ge составляют 0,543 и 0,566 соответственно.

Источник: R. W. G. Wyckoff, *Crystal structure*, Wiley, New York, 1963, Vol. 1, p. 110

**Таблица В.2.** Атомные радиусы в одноатомных кристаллах и ионные радиусы некоторых элементов, встречающихся в полупроводниках

Группа	Атомный номер	Элемент	Радиус	Ион	Радиус
II	30	Zn	0,133	Zn <sup>2+</sup>	0,074
II	48	Cd	0,146	Cd <sup>2+</sup>	0,097
II	80	Hg	0,151	Hg <sup>2+</sup>	0,110
III	13	Al	0,143	Al <sup>3+</sup>	0,051
III	31	Ga	0,122	Ga <sup>3+</sup>	0,0602
III	49	In	0,163	In <sup>3+</sup>	0,081
IV	14	Si	0,118		
IV	32	Ge	0,123		
V	15	P	0,110	P <sup>3-</sup>	0,212
V	33	As	0,124	As <sup>3-</sup>	0,222
V	51	Sb	0,145	Sb <sup>3-</sup>	0,245
VI	16	S	0,101	S <sup>2-</sup>	0,184
VI	34	Se	0,113	Se <sup>2-</sup>	0,191
VI	52	Te	0,143	Te <sup>2-</sup>	0,211

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.3.** Расстояния между ближайшими соседями  $3a/4$  для некоторых полупроводников типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, суммы соответствующих ионных радиусов и суммы радиусов атомов в одноатомной решетке

Вещество	Расстояние	$3a/4$	Ионная сумма	Одноатомная сумма	Тип соединения
ZnS	0,234		0,258	0,231	Полупроводник
AlP	0,236		0,263	0,253	Полупроводник
GaAs	0,245		0,284	0,246	Полупроводник
CdS	0,252		0,281	0,247	Полупроводник
HgTe	0,279		0,321	0,294	Полупроводник
InSb	0,281		0,326	0,308	Полупроводник
NaCl	0,282		0,278	0,350	Щелочно-галлоидный
KBr	0,353		0,353	0,404	Щелочно-галлоидный
RbI	0,367		0,367	0,419	Щелочно-галлоидный
MgO	0,211		0,198	0,232	Щелочноземельно-халькогенидный
CaS	0,285		0,283	0,299	Щелочноземельно-халькогенидный
SrSe	0,301		0,303	0,419	Щелочноземельно-халькогенидный

Для сравнения приведены данные для некоторых щелочно-галлоидных и щелочноземельно-халькогенидных кристаллов. Расстояния даны в нанометрах.

**Таблица В.4.** Молекулярные массы соединений типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> в а.е.м.

	P	As	Sb	Zn	S	Se	Te
Al	57,95	101,90	148,73		97,43	144,34	192,99
Ga	100,69	144,64	191,47	Cd	144,46	191,36	240,00
In	145,79	189,74	256,57	Hg	232,65	279,55	328,19

Атомные массы кремния и германия составляют 28,086 и 72,59 соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

Таблица В.5. Плотности соединений типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  в г/см<sup>3</sup>

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al	2,42	3,81	4,22	Zn	4,08	5,42	6,34
Ga	4,13	5,32	5,62	Cd	4,82	5,81	6,20
In	4,79	5,66	5,78	Hg	7,73	8,25	8,17

Плотности кремния и германия составляют 2,3283 и 5,3234 соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

Таблица В.6. Ширина щели  $E_g$  полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  в электронвольтах.

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al	(2,45)/3,26	(2,15)/3,14	(1,63)/2,22	Zn	3,68	2,7	2,29
Ga	(2,27)/2,78	1,43	0,70	Cd	2,49	1,75	1,43
In	1,35	0,36	0,18	Hg	–	–0,061	–0,30 (4,4 K)

Ширина непрямой щели приведена в скобках. Значения для Si и Ge составляют (1,11)/3,48 и (0,66)/0,81 соответственно.

Источник: P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 2001

Таблица В.7. Зависимость ширины щели от температуры  $dE_g/dT$  (мэВ/°С) и давления  $dE_g/dP$  (мэВ/ГПа)

	P	As	Sb		S	Se	Te
Температурная зависимость $dE_g/dT$							
Al	–	(–0,4)/–0,51	(–3,5)	Zn	–0,47	–0,45	–0,52
Ga	(–0,52)/–0,65	–0,395	–0,37	Cd	–0,41	–0,36	
In	–0,29	–0,35	–0,29				
	Si (–0,28)			Ge (–0,37)/–0,4			
Зависимость от давления $dE_g/dP$							
Al	–	(–5,1)/102	(–15)	Zn	57	70	83
Ga	(–14)/105	115	140	Cd	45	50	80
In	108	98	157				
	Si (–14)			Ge (50)/121			

Источник: P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 2001

См. также Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

Таблица В.8. Эффективные массы электронов проводимости  $m^*$  и трех типов дырок в валентной зоне в единицах массы свободного электрона  $m_e$ 

	Эффективная масса электронов			Эффективная масса тяжелых дырок			Эффективная масса легких дырок			Эффективная масса расщепленных дырок			Спин-орбитальное расщепление DSO (эВ)		
	P	As	Sb	P	As	Sb	P	As	Sb	P	As	Sb	P	As	Sb
Ga	–	0,067	0,047	0,57	0,53	0,8	0,18	0,08	0,05	0,25	0,15	0,12	0,08	0,34	0,75
In	0,073	0,026	0,014	0,58	0,4	0,42	0,12	0,026	0,016	0,12	0,14	0,43	0,11	0,38	0,81
Si					0,54			0,15			0,23			0,044	
Ge		0,41			0,34			0,043			0,09			0,295	

Также приведен параметр спин-орбитального расщепления. Эффективная масса расщепленных дырок определяется спин-орбитальным взаимодействием, не принимаемым во внимание в этой книге.

Источники: P. Y. Yu and M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 2001

и G. Burns, Solid State Physics, Academic Press, New York

**Таблица В.9.** Подвижность носителей в полупроводниках типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  в  $см^2/Вс$  при комнатной температуре

	P	As	Sb	S	Se	Te
			Подвижность электронов			
Al	80	1200	200 – 400	Zn	180	540
Ga	300	8800	4000	Cd		1200
In	4600	33000	78000	Hg	250	20000
			Подвижность дырок			
Al	–	420	550	Zn	5 (400 $^{\circ}C$ )	28
Ga	150	400	1400	Cd		50
In	150	460	750	Hg		1,5
						350

В Si и Ge подвижности электронов составляют 1900 и 3800, а подвижности дырок – 500 и 1820  $см^2/Вс$  соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.10.** Энергии ионизации акцепторов III группы и доноров V группы в Si и Ge

Элемент	Группа	Тип	Энергия ионизации (мэВ)	
			Si	Ge
B	III	Акцептор	45	10
Al	III	Акцептор	67	11
Ga	III	Акцептор	71	11
In	III	Акцептор	155	12
P	V	Донор	45	13
As	V	Донор	54	14
Sb	V	Донор	43	10
Bi	V	Донор	71	13

Источник: G. Burns, Solid State Physics, Academic Press, New York

**Таблица В.11.** Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$

	P	As	Sb	S	Se	Te
Al		10,9	11	Zn	8,9	10,4
Ga	11,1	13,2	15,7	Cd		7,2
In	12,4	14,6	17,7			

Значения для Si и Ge составляют 11,8 и 16 соответственно.

**Таблица В.12.** Показатель преломления  $n$  (оптический диапазон,  $n = \epsilon^{1/2}$ ) полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$

	P	As	Sb	S	Se	Te
Al			3,2	Zn	2,36	3,56
Ga	3,2	3,30	3,8	Cd		2,50
In	3,1	3,5	3,96			

Значения для Si и Ge составляют 3,49 и 3,99 соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.13.** Температура плавления (Кельвин) полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$

	P	As	Sb	S	Se	Te
Al	~2100	2013	1330	Zn	2100	1568
Ga	1750	1510	980	Cd	1750	1365
In	1330	1215	798	Hg	1820	943

Значения для Si и Ge составляют 1685 и 1231 K соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.14.** Теплота образования (кДж/моль) при 300 К полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ 

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al		627	585	Zn	477	422	376
Ga	635	535	493	Cd			339
In	560	477	447	Hg		247	242

Значения для Si и Ge составляют 324 и 291 кДж/моль соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.15.** Температура Дебая  $\Theta_D$  (Кельвин) полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ 

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al	588	417	292	Zn	530	400	223
Ga	446	344	265	Cd	219	181	200
In	321	249	202	Hg		151	242

Значения для Si и Ge составляют 645 и 374 К соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.16.** Удельная теплоемкость  $C_p$  (Дж/кг К) при 300 К полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ 

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al				Zn	472	339	264
Ga			320	Cd	330	255	205
In		268	144	Hg	210	178	164

Значения для Si и Ge составляют 702 и 332 Дж/кг К соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.17.** Теплопроводность (мВт/см, К) при 300 К полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ 

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al	920	840	600	Zn	251	140	108
Ga	752	560	270	Cd	200	90	59
In	800	290	160	Hg		10	20

Значения для Si и Ge составляют 1240 и 640 мВт/см К соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.18.** Коэффициент линейного теплового расширения ( $10^{-6} K^{-1}$ ) при 300 К полупроводников типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ 

	P	As	Sb		S	Se	Te
Al		3,5	4,2	Zn	6,4	7,2	8,2
Ga	5,3	5,4	6,1	Cd	4,7	3,8	4,9
In	4,6	4,7	4,7	Hg		5,5	4,6

Значения для Si и Ge составляют  $2,49 \cdot 10^{-6}$  и  $6,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.19.** Объемная сжимаемость ( $10^{-10} Pa^{-1}$ ) полупроводников типа  $A^{III}B^V$ 

	P	As	Sb
Al			0,571
Ga	0,110	0,771	0,457
In	0,735	0,549	0,442

Значения для Si и Ge составляют  $0,306 \cdot 10^{-10}$  и  $0,768 \cdot 10^{-10} Pa^{-1}$  соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.20.** Микротвердость ( $\text{H}/\text{мм}^2$ ) полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ 

	P	As	Sb	S	Se	Te
Al	5500	5000	4000	Zn	1780	1350
Ga	9450	7500	4480	Cd	1250	1300
In	4100	3300	2200	Hg	300	250

Значения для Si и Ge составляют 11270 и 7644  $\text{H}/\text{мм}^2$  соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

**Таблица В.21.** Атомная магнитная восприимчивость ( $10^{-6}$  ед. СГС) полупроводников типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ 

	P	As	Sb
Ga	-13,8	-16,2	-14,2
In	-22,8	-27,7	-32,9

Значение для ZnS составляет  $-9,9 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС, для Si и Ge –  $-3,7 \cdot 10^{-6}$  и  $-0,12 \cdot 10^{-6}$  ед. СГС соответственно.

Источник: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2002

# ДОПОЛНЕНИЕ

## ТЕХНОЛОГИИ МИКРОМОДИФИКАЦИИ КОМПОЗИТОВ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

### Введение

Технологические процессы синтеза и сохранения любых материалов в ультрадисперсной форме связаны со значительными материальными и энергетическими затратами, что определяет их высокую себестоимость. Проявляется это в полной мере и при производстве наноматериалов фуллероидного типа (фуллерены, нанотрубки, астралены). В связи с этим представляют исключительный интерес именно те направления применения фуллероидов, в которых для достижения промышленно значимых макроэффектов достаточно использования этих наноматериалов в «гомеопатических» дозах.

Электронное строение углеродных кластеров фуллероидного типа позволяет рассматривать их в первую очередь, как эффективные диссипаторы энергии возбуждения, а следовательно, как фото-, радио- и термостабилизирующие добавки. Учитывая значительную термомеханическую прочность вкупе с уникальными электрофизическими свойствами естественно рассчитывать также на высокую эффективность таких наносистем в качестве модификаторов межфазных границ в композитах, в том числе как центров управления надмолекулярной структурой полимерных связующих и центров кристаллизации в неорганических композиционных материалах.

### Электронное строение и оптико-физические свойства фуллероидных наноматериалов

Наиболее показательным примером микромодификации материалов с использованием фуллероидных наносистем может служить технология создания сред с нелинейно-оптическими свойствами. На этом же примере легко проинтерпретировать особенности электронного строения фуллероидов и характер их взаимодействия со средой. Электронные оболочки фуллероидов характеризуются наличием большого количества делокализованных  $\pi$ -сопряженных электронов, что определяет их нелинейно-оптические свойства. Результаты экспериментального

---

<sup>1</sup> Материал дополнения предоставлен А. Н. Пономаревым.

изучения нелинейно-оптических характеристик прозрачных сред, содержащих однородно распределенные в них фуллероидные наночастицы, позволили обнаружить сильный фототропный эффект (ограничение мощности проходящего светового потока), отличающийся высоким быстродействием (пикосекунды).

В основе механизма оптического ограничения лежит, в первую очередь явление насыщенного поглощения при переходах электронов с метастабильных уровней (RSA поглощение) [1].

Учитывая наличие большого количества разрешенных высших триплетных и синглетно-возбужденных состояний фуллероидов, суммарная вероятность этих переходов достаточно велика. В случае значительных удельных мощностей к процессу RSA добавляются процессы нелинейного изменения показателя преломления (самодефокусировка) и процессы фотоиндуцированного рассеяния. При этом предполагается, что сама среда непосредственно не взаимодействует с возбужденными фуллероидами, и также отсутствует взаимное влияние возбужденных фуллероидных наночастиц.

Для выполнения этих условий концентрация фуллероидных добавок не должна превышать  $10^{-6}$ – $10^{-8}$ . Гомогенизация таких систем достигается последовательным разбавлением растворов, либо суспензий фуллероидов, в сочетании с последующей ультразвуковой обработкой создаваемых таким образом нелинейно-оптических фуллеренсодержащих сред. Созданные по этой технологии практические устройства, обеспечивающие защиту от мощных лазерных пучков обладают следующими параметрами (таблица 1).

Таблица 1. Параметры оптических ограничителей на дисперсиях астраленов

Параметры	Значение
Спектральный диапазон, мкм	0,3–1,5
Быстродействие, с	$10^{-9}$ – $10^{-8}$
Контраст, крат	103
Рабочий диапазон плотности энергии, Дж/см <sup>2</sup>	$10$ – $10^4$
Пропускание слабого сигнала, не менее, %	80
Цветовой комфорт	+

Однако отсутствие взаимодействия со средой у фуллероидов является, скорее всего, исключением. Не рассматривая эффекты и последствия образования химических связей с молекулами среды, оценим лишь возможности рассеяния и переноса энергии возбуждения. На рис. 1 (а) представлена схема разрешенных уровней фуллерена C-60, кислорода и йода в молекулярной и атомарной форме. Любое энергетическое воздействие на фуллероиды (световые потоки, ионизирующее излучение, СВЧ-поля, интенсивное тепловое воздействие) приводит к их переходу в различные возбужденные состояния. На рис. 1 (б) предложена схема последовательной передачи энергии возбуждения от фуллерена C-60 на кислород и йод, с преобразованием энергии фотона накачки в энергию фотона генерации. Такая модель, хорошо подтвержденная экспериментом, открывает возможности создание мощного фуллерен-кислород-йодного лазера (FOIL), в том числе с солнечной накачкой [2].



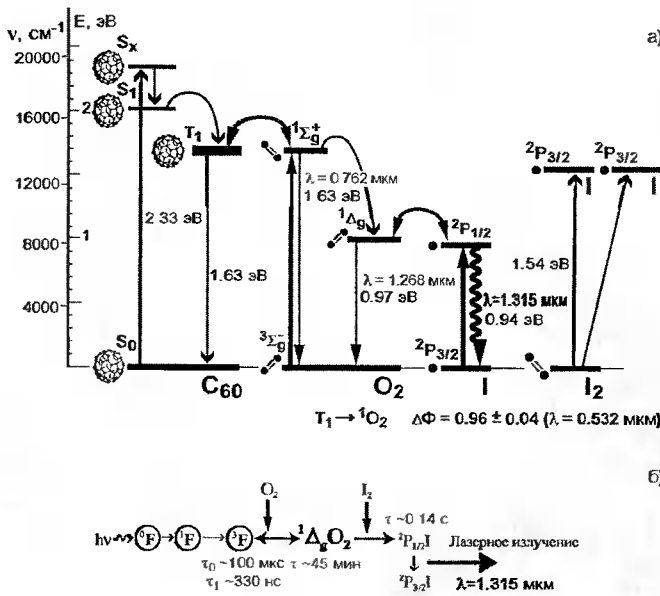


Рис 1. Кинетическая схема FOIL а) схема наиболее важных энергетических уровней фуллерена, кислорода и йода б) схема преобразования энергии фотона накачки в энергию фотона генерации.

Инженерная реализация такого проекта, видимо, наиболее перспективна для оснащения летательных аппаратов, у которых задача снижения весовой нагрузки от собственных энергоисточников первостепенна.

## Физическое обоснование эффективности модификации композиционных материалов фуллероидами

Предложенный механизм характерен не только для передачи энергии возбуждения на кислород. Электронное строение фуллероидов, особенно относительно больших размеров (высшие фуллерены, тубулены, многослойные нанотрубки, астралены) представляет собой уже зонную структуру и дает возможность эффективного обмена энергией возбуждения между возбужденными молекулами среды и фуллероидами.

Наличие плотного облака определенным образом сформированных и обобществленных  $\pi$ -электронов допускает проявление металлических либо полупроводниковых свойств каждого отдельного фуллероидного кластера [3]. Поскольку диссоциации молекул среды всегда предшествует ее возбуждение, наиболее эффективным способом снизить показатели выхода диссоциации (деструкции) служит диссипация (рассеяние) энергии возбуждения на свободных или слабосвязанных электронах специально вводимых добавок фото- либо радиостабилизаторов. Концентрация фотостабилизаторов, например, в полиэтиленах не превышает



Рис 2. Микрофотография явления агрегации астраленов на многослойных нанотрубках.

$5 \times 10^{-4}$  для серии IRGANOX (CIBA Corporation). Эффективность действия таких добавок зависит от удельной концентрации делокализованных электронов, переизбыток которых как раз и наблюдается у фуллероидов. Таким образом, обоснованно предположить исключительную эффективность фуллероидных добавок, как ингибиторов деструкции различной природы в полимерах и полимерных композиционных материалах.

Анизотропия и высокая устойчивость формы большинства фуллероидов определяет одноосную, либо двуосную анизотропию свойств, в том числе их способность во внешних полях превращаться в аномально большие диполи, способные реализовать мощное дисперсионное взаимодействие (см.табл. 2).

Таблица 2. Сравнительные значения дипольных моментов различных полярных молекул и некоторых фуллероидов.

№ п/п	Тип молекулы (кластера)	Дипольный момент ( в Дебсях)
1	HF	1,91
2	CH <sub>3</sub> Cl	1,78
3	H <sub>3</sub> CCHO	2,49
4	H <sub>2</sub> O	1,82
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	4,26
6	Астрален L = 50 nm	> 1000 *
7	Многослойная нанотрубка L = 500 nm	> 5000 *

\* – приведенный дипольный момент во внешнем поле напряженностью  $10^4 - 10^6$  В/см

Следуя хорошо известной формуле Слейтона-Кирквуда, выражающей основной коэффициент разложения  $C_6$  в оценке энергии дисперсионного взаимодействия ( $C_6/R^6$ ) через величины статической поляризуемости  $\alpha^A$  и  $\alpha^B$  взаимодействующих молекул, получим:

$$C_6(\text{сл-к}) = 3/2 \times \alpha^A \alpha^B / 2(\alpha^A/N_A + \alpha^B/N_B),$$

где  $N_A$  и  $N_B$  – число валентных электронов во взаимодействующих молекулах

Для фуллерена C-60 это число по крайней мере 60, для гораздо более крупных фуллероидов (например, астралены) это число может измеряться сотнями тысяч.

Очевидно, что в этом случае энергетические показатели дисперсионного взаимодействия будут аномально высокими.

Экспериментально это подтверждается сильнейшей когезией фуллероидов в суспензиях, когда для разделения агломератов (Рис 2), объединяющих группы фуллероидных кластеров требуется длительное и интенсивное внешнее воздействие (ультразвуковая обработка).

Фуллероидные кластеры, демонстрируя высокую анизотропию поляризуемости, способны придать направленность действию дисперсионных сил [4]. Их  $\pi$ -электронная система сходна с ориентированным осциллятором и взаимодействие фуллероидов с молекулами среды носит ориентирующий характер. Это явление несомненно должно наиболее сильно проявляться на границах фаз, оказывая ориентирующее воздействие на процессы полимеризации связующих в полимерных композитах и на процессы кристаллообразования в неорганических системах.

## Технологические основы микромодификации материалов и примеры ее практической реализации

Обеспечить равномерное распределение нанодисперсного модификатора по объему модифицируемого материала — задача крайне сложная и, в общем случае практически невыполнимая, даже если наночастицы инертны и не склонны к агломерации. Фуллероиды же, с их аномально высоким дисперсионным взаимодействием, вообще крайне неудобны для введения в такие высоковязкие системы, как, например, смолы, или полимерные связующие. Силы, связывающие агломераты фуллероидов, независимо от их природы можно характеризовать двумя показателями: абсолютной величиной и радиусом действия. В этом случае для разделения такого агломерата необходимо, чтобы:

- а) силы вязкого трения на поверхности агломерата были достаточно велики и могли бы преодолеть дисперсионные силы взаимодействия;
- б) разделенные частицы были бы удалены друг от друга на расстояние, превышающее радиус действия этих сил [5].

Учитывая значительные величины сил дисперсионного взаимодействия гигантских диполей фуллероидов задача представляется почти неразрешимой. Следовательно остаются, как выход, специальные или искусственные технологические приемы для достижения максимально однородного результата в распределении вводимых добавок. Технологическими приемами, наиболее отработанными нашим авторским коллективом, являются:

- использование слабых растворов или суспензий фуллероидов, получаемых методами последовательного разбавления для введения в связующее композита. Такой метод применим, если существуют растворители, сочетаемые со связующим без потери последним своих характеристик;
- использование слабых растворов или суспензий фуллероидов для обработки поверхности объектов перед нанесением защитных пленочных покрытий. Этот метод эффективен в случае тонких слоев пленкообразователя;

- приготовление промежуточного концентрата, содержащего повышенное количество фуллероидов, смешивание которого с основным материалом связующего возможно с использованием стандартного оборудования;
- обработка фуллероидами поверхности высокодисперсного наполнителя перед его введением в композиционный материал.

Все четыре основных технологических подхода основаны на использовании растворов или суспензий фуллероидов. Относительно растворов фуллеренов существуют хорошо известные ограничения, связанные с использованием ароматических растворителей. Получение суспензий фуллероидов возможно с применением широкого круга жидкостей, как ароматических углеводородов, так и полярных растворителей, в том числе на основе воды. Для каждой жидкой основы фуллероидных суспензий необходима отработка индивидуальных режимов концентрационной зависимости и режимов ультразвуковой обработки.

В этих условиях главными показателями эффективности технологии модификации композиционных материалов служит энергоемкость производства и показатели выхода годной продукции, определяемые стабильностью существования промежуточных полупродуктов, содержащих фуллероиды. На основании имеющегося лабораторного и опытно-промышленного задела можно утверждать, что дополнительные энергетические затраты составят в большинстве практических случаев не более 2% стоимости готовой продукции, а достигнутая стабильность растворов фуллероидов и фуллероидных суспензий превышает требования нормативов стабильности суточного запаса сырья и практически не влияет на суточные показатели производства.

По состоянию разработок к концу 2003 году ряд реализован ряд практических промышленных производств, иллюстрирующих предложенную концепцию. В первую очередь такой иллюстрацией служит технология защиты мрамороподобных известняков, внедренная на памятниках архитектуры г. Санкт-Петербурга при подготовке к состоявшемуся юбилею города. Хорошо известно, что мраморные поверхности, эксплуатируемые в условия внешних климатических воздействий, требуют обязательного нанесения гидрофобизирующих покрытий. Спектр применяемых гидрофобизаторов весьма обширен, однако даже самые лучшие кремнеорганические, либо кремнийфторорганические пленки под действием солнечной радиации в городской среде разрушаются в течение 2–3,5 лет. Нами разработан способ гидрофобизации, при котором перед нанесением основного защитного слоя на очищенную от загрязнений поверхность предварительно наносят специальный адгезив, представляющий собой раствор-суспензию фуллероидов в органическом растворителе, либо в воде [6]. В этом случае значительно усиливается гидрофобизирующий эффект, как это показано на рис 3.

Поскольку толщина пленок элементоорганических гидрофобизаторов не превышает 50–100 мкм, можно утверждать, что представленная технология полностью соответствует вышеизложенному второму технологическому принципу. Концентрация фуллероидов собственно в адгезиве не превышает  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ . В расчете на единицу площади гидрофобизирующей пленки эта величина значительно

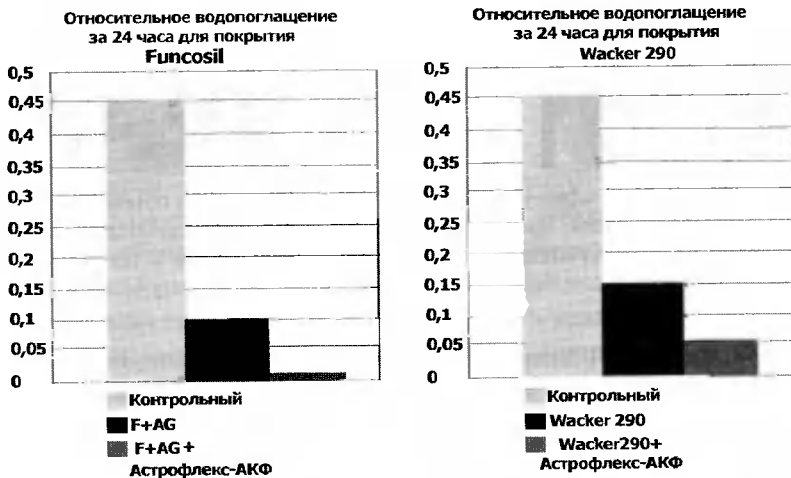


Рис 3. Снижение относительного водопоглощения поверхности мраморных образцов после их обработки фуллероидным адгезивом «Астрофлекс –АКФ».

меньшая. Тем не менее достигается значительный эффект ингибирования фото- и термоокислительной деструкции гидрофобизирующих пленок, как это показано на рис.4.

Определение коэффициента гидрофобизации связано с реализацией нестандартной методики, разработанной специалистами ГП «СПЕЦПРОЕКТАВРАЦИЯ», поэтому следует учитывать, что средние значения показателя 4–6 иллюстрируют полное отсутствие защитных функций, высокие – 10–12 показывают практически полное разрушение защитного слоя гидрофобизатора. Исходя из результатов ускоренных ресурсных испытаний можно утверждать, что применение фуллероидного адгезива увеличивает сроки действия гидрофобизирующей защиты памятников архитектуры до 7–10 лет.

Применение первого технологического приема и направления модификации фазовых переходов в композитах наиболее рельефно можно

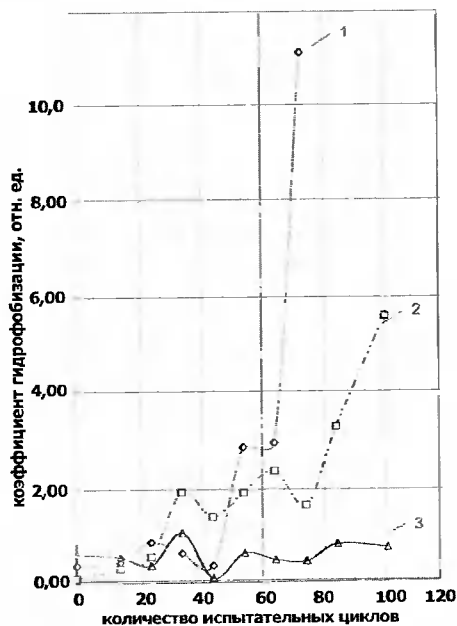


Рис 4. Зависимость изменений коэффициента гидрофобизации от количества циклов при ускоренных испытаниях. (1 цикл – 15 суток) 1 – образец защищен без адгезива; 2 – контрольный образец; 3 – образец обработан адгезивом перед нанесением защитного слоя.



Рис 5. Микрофотография структуры цементного камня: а) обычная структура цементного камня, представляющая собой изотропно расположенные чешуйки; б) фибриллярная структура цементного камня в модифицированной композиции.

проиллюстрировать на примере микромодификации композиций на основе минеральных связующих (композиционных бетонов)[7]. В этом случае затворение смеси, содержащей портландцемент, наполнитель, высокомодульную фибру, суперпластификатор, минеральные и полимерные добавки выполняется низкоконцентрированной водной суспензией фуллероидов. На границах наполнитель – формирующийся цементный камень фуллероиды играют роль центров направленной кристаллизации, что приводит, с одной стороны, к появлению фибриллярной структуры цементного камня, а, с другой стороны, к появлению упрочняющей надмолекулярной структуры полимерных добавок. На рис.5 представлена микрофотография структуры цементного камня в модифицированной бетонной композиции.

Появление нитевидной фибриллярной микроструктуры приводит к усилению физико-механических характеристик композиционных бетонов. Изучение концентрационной зависимости прочности на сжатие для бетонной композиции с плотностью  $1,25 \text{ т/м}^3$  от концентрации высокомодульной полимерной фибры и концентрации фуллероидных микродобавок показало возможность снижения количества дорогостоящих СВМ волокон без потери прочности. При этом общее количество фуллероидов (нанотрубки и астралены в данном случае) на 1 т композиции не превышало  $6,5 \times 10^{-6}$ . В оптимальном случае композиционный бетон с плотностью  $1,2 - 1,4 \text{ т/м}^3$  обладал прочностью на сжатие до 50 Мпа, прочностью на растяжение при изгибе 4,4 Мпа. Низкая плотность, а также чрезвычайно низкая влагопроницаемость (менее 1 мм/сутки) обеспечивалась использованием легкого непористого наполнителя, полностью заменившего песок.

Реализация третьего и четвертого технологического подхода к микромодификации наиболее актуальна для задач создания перспективных угле- и стеклопластиков, а также наполненных смол и герметиков. Опыт по поверхностной обработке СВМ-нитей показал, что со статистической достоверностью  $p = 0,95$  происходит 20% увеличение их прочности на разрыв, а общее увеличение стойкости к расслаиванию многослойных композитов достигает 3 крат. При этом концентрация фуллероидных добавок не превышает  $10^{-4}$ . Необходимо также отметить, что введение фуллероидов в углепластики резко повышает их триботехнические характеристики, что позволило создать серию фуллеренмодифицированных антифрикционных материалов [8]. Однако в этом случае следует говорить о припо-

верхностной модификации этих композитов с некоторой, уже заметной концентрацией фуллероидных добавок.

## Выводы

Рассмотренные представления, модели и примеры полученных экспериментальных результатов позволяют говорить о перспективном новом направлении в технологии композиционных материалов — микромодификации материалов фуллероидными наномодификаторами, как о состоявшемся блоке технологических приемов, позволяющих эффективно использовать уникальные свойства фуллероидных наносистем в целях получения конструкционных материалов с новыми служебными и эксплуатационными свойствами. Спектр практических применений может быть значительно расширен и позволит перейти к практической нанотехнологии в материаловедении со значительным технико-экономическим эффектом.

## Литература

1. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Данилов О.Б., Згонник В.Н., Калинин А.Г., Миронова Н.Г., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н. «Широкополосные, быстродействующие нелинейно-оптические ограничители видимого диапазона на основе фуллереносодержащих сред» *Оптический журнал.*-1999.-Т.66, №8.-С.50-56.
2. Данилов О.Б., Белоусова И.М., Мак А.А., Белоусов В.П., Гренишин А.С., Киселев В.М., Крисько А.В., Муравьева Т.Д., Пономарев А.Н., Соснов Е.Н. «Фуллерен-кислород-йодный лазер (FOIL). Физические принципы» *Оптический журнал.*-2003.-Т.72, №12.-С. 32
3. Stefano Sanvito, Young-Kyun Kwon, David Tomanek, Colin J.Lambert «Fractional Quantum Conductance in Carbon Nanotube» *Phys.Rev.Lett.*-2000.-V.84,-P.1974
4. Дерягин Б.В. «Электромагнитная природа молекулярных сил» *Природа.*-1962.-№4-С.16
5. Торнер Р.В. «Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов» *Наука.-М.-1977. С. 127*
6. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Шадрин С.А., Фомин В.М., Бондаренко С.Ф. «Способ поверхностной гидрофобизации метаморфических осадочных пород» — Патент РФ №2211206, приоритет от 26.06.2001 г.
7. Пономарев А.Н., Никитин В.А., Ваучский М.Н. «Композиция для получения строительных материалов» — Патентная заявка РФ №2000127644 приоритет от 26.10.2000 г.
8. Абозин И.Ю., Бахарева В.Ф., Казаков М.Е., Мараховская М.Л., Никитин В.А., Пономарев А.Н. «Модифицированные антифрикционные углепластики» *Вопросы материаловедения.*- 2001.- №2(26)-С.78