

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Амурский государственный университет»  
(ГОУВПО «АмГУ»)

**Современные проблемы естествознания ”**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ**

**по направлению подготовки  
010600.68 - “Прикладные математика и физика ”**

Утвержден на заседании кафедры теоретической и  
экспериментальной физики  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.,  
(протокол № 1\_\_ от \_\_\_\_\_ 201\_\_ )  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Е.А.Ванина

Печатается по решению  
редакционно-издательского совета  
инженерно-физического факультета  
Амурского государственного  
университета

Сетейкин А.Ю., Стукова Е.В.

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Современные проблемы естествознания» для направления подготовки 010600.68 «Прикладные математика и физика». – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2011. – 63 с.

Учебно-методические рекомендации ориентированы на оказание помощи магистрантам очной формы обучения по направлению подготовки 010600.68 «Прикладные математика и физика» для формирования знаний по основам современных проблем естествознания. В комплексе отражены основные направления научной деятельности преподавателей факультета.

Амурский государственный университет, 2011



Образовательная программа составлена в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлению подготовки 010600.68 - "Прикладная математика и физика"

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ протокол № \_\_\_\_

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ (Е.А. Ванина)

Рабочая программа одобрена на заседании УМСС

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ протокол № \_\_\_\_

Председатель УМС \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_\_)

СОГЛАСОВАНО  
Начальник УМУ  
\_\_\_\_\_ Г.Н.Торопчина

СОГЛАСОВАНО  
Председатель УМС факультета  
\_\_\_\_\_

СОГЛАСОВАНО  
Заведующий выпускающей кафедры  
\_\_\_\_\_ (Е.А. Ванина)

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

## 1. Цели и задачи дисциплины.

Целями подготовки студентов, в соответствии с существующим законодательством, являются:

- формирование навыков самостоятельной научно-исследовательской и педагогической деятельности;
- углубленное изучение теоретических и методологических основ физико-математических наук;

Основой дисциплины «Современные проблемы естествознания» является анализ современных методов теоретических и экспериментальных исследований природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменения их физических свойств при различных внешних воздействиях.

В результате изучения дисциплины «Современные проблемы естествознания» студент должен уметь:

- правильно соотносить содержание конкретных задач с общими законами естествознания, эффективно и применять общие законы для решения конкретных задач в области физики конденсированного состояния и на междисциплинарных границах естествознания с другими областями знаний;

- строить и использовать для изучения этих моделей доступный ему математический аппарат, включая методы вычислительной математики;

- использовать в работе справочную и учебную литературу, находить другие методы, необходимые источники информации и работать с ними.

## 2. Содержание дисциплины. Основные разделы

### 1. Введение в нанотехнологию (НТ)

Цели и задачи НТ. Основные понятия и определения. Физические и технологические проблемы и ограничения микроминиатюризации полупроводниковых устройств. Применение методов НТ для уменьшения размеров приборов. Перспективные наноматериалы и направления нанотехнологии. Основные требования по созданию объектов нанoeлектроники и нанофотоники. Представление о реализации квантово-размерных эффектов, оценка предельных геометрических величин элементов, где реализуется эффект размерного квантования (квантовые точки, квантовые проволоки, квантовые ямы).

### 2. Иерархическая система математических моделей

Распределение математических моделей нанобъектов по уровням различной подробности описания. Шредингеровские модели. Модели молекулярной динамики на первых принципах. Модели классической молекулярной динамики. Решеточные детерминистические модели и решеточные алгоритмы метода вероятностных асинхронных клеточных автоматов. Модели типа реакция-диффузия. Примеры моделирования.

### 3. Материалы нанотехнологий

Наноструктурные элементы вещества: атомы, молекулы, фуллерены, нанотрубки, кластеры. Квантовые точки - искусственные молекулы. Наноструктурные полимеры.

Материалы на основе наноструктурных элементов: нанокристаллы, нанотрубки, наностержни и их производные. Структурные элементы для наноматериалов более высокого порядка. Углеродные нанотрубки, технология изготовления, структура и свойства. Области применения.

### 4. Свойства наноструктурных материалов

Механические и тепловые свойства наноструктурных материалов

Механические свойства наноструктур. Тепловые свойства наночастиц и молекулярных кластеров.

Электронные и магнитные свойства наноструктурного твердого тела

Теория низкоразмерных электронных систем (Квантовые пленки, проволоки, точки).

Электронный транспорт (туннельный эффект, кулоновская блокада). Свойства наноструктурных магнитных материалов и частиц. Эмиссионные свойства наноструктур.

Оптические свойства наноструктурного твердого тела

### 5. Методы нанотехнологий

СОЗДАНИЕ ОБЪЕКТОВ ПО ПРИНЦИПУ "СВЕРХУ-ВНИЗ":

Субмикронная литография. Уменьшение размеров элементов методами традиционной планарной технологии за счет разработки, создания и применения экстремальных ультрафиолетовых источников излучения со сверхкороткой длиной волны (13,5 нм) при процессах литографии. Источники экстремального ультрафиолета. Лазерное излучение: взаимодействие с поверхностью и применение в НТ. Лазерная абляция. Многослойные брэгговские зеркала. Резисты на основе неорганических материалов. ДВУФ-нанолитограф. Нанолитография. Электронная, ионная и рентгеновская литографии. Применение "линзы Кумахова" для нанолитографии. Маски и резисты для разных типов литографии. Сравнительный анализ перспектив ультрафиолетовой, электронной, ионной и рентгеновской литографий. Нанопечатная литография. Понятие о литографически-индуцированной самосборке наноструктур.

Атомно-силовая микроскопия

СОЗДАНИЕ ОБЪЕКТОВ ПО ПРИНЦИПУ "СНИЗУ-ВВЕРХ":

Основы теории зародышеобразования. Зародышеобразование в тонких пленках. Понятие критического зародыша. Термодинамическая теория зародышеобразования. Молекулярно-кинетическая теория зародышеобразования.

Механизмы эпитаксии. Гомо- и гетероэпитаксия. Механизмы гетероэпитаксиального роста: Франка-ван-дер-Верме, Фольмера-Вебера, Странски-Крастанова.

Эпитаксиальные методы. Физическое осаждение из паровой фазы (МВЕ). Получение аморфных, поликристаллических и монокристаллических пленок. Молекулярно-лучевая эпитаксия элементарных полупроводников и полупроводников на основе соединений АЗВ5, осаждение пленок диэлектриков и металлов. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD): его виды, основные закономерности и методика.

Самоорганизация квантовых точек и нитей. Квантовые точки. Самоорганизованный рост по механизму Странского-Крастанова. Теория самоорганизованного роста квантовых точек. Системы полупроводниковых материалов для выращивания структур с КТ. Рост наноструктур на фасетированных плоскостях. Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков. Массивы вертикально-связанных КТ. Периодические структуры плоских доменов. Структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников. Полупроводниковые лазеры на основе гетероструктур с квантовыми точками.

Самоорганизация нанотрубок. Преобразование планарных напряженных гетероструктур в трехмерные, имеющие радиальную симметрию (нанотрубки). Перспективы изготовления электронных приборов с применением нанотрубок.

Локальное анодное окисление металлов.

6. Методы исследования наноструктур

Растровый электронный микроскоп. Просвечивающий электронный микроскоп. Полевой электронный микроскоп. Полевой ионный микроскоп.

Сканирующий электронный микроскоп. Зондовый сканирующий микроскоп. Сканирующий туннельный микроскоп. Атомно-силовой микроскоп. Сканирующий оптический микроскоп ближнего поля.

7. Математические модели некоторых применений нанотехнологий

Часть 1. Нанoeлектроника. Квантово-механические (шредингеровские) модели нанoeлектроники.

Особенности энергетического спектра частиц в системах пониженной размерности. Рассеяние частиц на потенциальной ступеньке. Потенциальный барьер конечной ширины. Интерференционные эффекты при надбарьерном пролете частиц. Частица в прямоугольной потенциальной яме. Особенности движения частиц над потенциальной ямой. Движение частицы в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме. Энергетический спектр и волновые функции линейного, плоского и сферического осциллятора. Энергетические состояния в прямоугольной квантовой яме сложной формы. Структура со сдвоенной квантовой ямой. Прохождение частиц через многобарьерные квантовые структуры. Энергетический спектр сверхрешеток. Классификация полупроводниковых сверхрешеток. Низкоразмерные системы с цилиндрической и сферической симметрией.

Влияние однородного электрического поля на энергетический спектр систем пониженной размерности. Энергетический спектр бесконечной прямоугольной потенциальной ямы в однородном электрическом поле. Оценка смещения энергетических уровней под действием электрического поля в прямоугольной КЯ конечной глубины. Влияние однородного электрического поля на энергетический спектр параболической потенциальной ямы. Интерференционная передислокация электронной плотности в туннельно-связанных квантовых ямах. Потенциальная ступенька в однородном электрическом поле. Прохождение частиц через двухбарьерную структуру в электрическом поле. Влияние однородного электрического поля на двухэлектронные состояния в двойной квантовой точке. Энергетический спектр сверхрешетки из квантовых точек в постоянном электрическом поле.

Распределение квантовых состояний в системах пониженной размерности. Особенности распределения плотности состояний в 2D-системах. Зависимость положения уровня Ферми от концентрации электронов и толщины пленки для 2D-систем. Распределение плотности состояний в квантовых проволоках и квантовых точках. Влияние дополнительного пространственного ограничения на энергетический спектр связанных состояний в одномерной  $\delta$ -образной потенциальной яме. Энергетический спектр мелких примесных состояний в системах пониженной размерности. Влияние размерного квантования на состояния мелкого экситона. Энергетический спектр полупроводниковых пленок типа n-GaAs. Энергетический спектр электронов в размерно-квантовых пленках Ge и Si. Энергетический спектр в полупроводниковых пленках с вырожденными зонами. Энергетический спектр в квантовой точке с параболическим удерживающим потенциалом.

Экранирование электрического поля в структурах пониженной размерности. Приповерхностная область пространственного заряда. Уравнение Пуассона. Разновидности областей пространственного заряда. Решение уравнения Пуассона. Определение зависимости потенциала в области пространственного заряда от координаты. Поверхностное квантование. Экранирование электрического поля в 2D-системах. Особенности экранирования электрического поля в квантовых проволоках.

Квантовый эффект Холла в двумерном электронном газе. Эксперименты с двумерным электронным газом. Энергетический спектр электронов в постоянном однородном магнитном поле. Проводимость двумерного электронного газа. Дробный квантовый эффект Холла.

Особенности фононного спектра в системах пониженной размерности. Дисперсионные зависимости фононов в полупроводниковых сверхрешетках. Свертка ветвей акустических фононов. Локализация фононов. Интерфейсные фононы.

Транспортные явления. Стационарная дрейфовая скорость. Всплеск во времени дрейфовой скорости при воздействии электрического поля. Баллистический транспорт в полупроводниках и субмикронных приборах. Подвижность электронов в системах с селективным легированием. Особенности электрон-фононного взаимодействия в системах пониженной размерности. Рассеяние электронов в 2D-системах. Особенности рассеяния квазидвумерных электронов в сверхрешетках. ТермоЭДС в квазидвумерных системах. Асимметричные наноструктуры в магнитном поле. Эффект Ааронова - Бома.

Туннелирование через квантово-размерные структуры. Туннелирование через двухбарьерную структуру с квантовой ямой. Вольт-амперная характеристика многослойных структур. Экспериментальное исследование вольт-амперных характеристик двухбарьерных квантовых структур. Диапазон рабочих частот двухбарьерной квантовой структуры.

Тенденции создания нанотранзистора.

Проблемы одноэлектроники. Теоретические основы одноэлектроники. Реализация одноэлектронных приборов. Применение одноэлектронных приборов.

## Часть 2. Квантовый компьютер и квантовые вычисления

Введение в квантовые вычисления. Определения и обозначения. Соотношение между классическим и квантовым вычислением. Основные квантовые логические принципы. Понятие кубита. Определение квантового вычисления. Примеры. Квантовые алгоритмы: основные понятия и примеры. Быстрые квантовые алгоритмы.

Проблемы реализации элементной базы квантового компьютера. Твердотельные квантовые компьютеры. Квантовый компьютер на ядерных спинах в кремнии. Квантовый компьютер на электронном спиновом резонансе в структурах Ge - Si. Квантовый компьютер на ионах в ловушках. Примеры ловушек. Хранение, обработка и передача кубитов. Квантовый компьютер и ядерно-магнитный резонанс (ЯМР). Основные принципы работы. Логические вентили на ЯМР.

## **Тематический план лекций (36 часов)**

1. Введение в нанотехнологию (НТ) (4 часа).
2. Иерархическая система математических моделей (6 часов).
3. Материалы нанотехнологий (4 часа).
4. Свойства наноструктурных материалов (8 часов).
5. Методы нанотехнологий (8 часов).
6. Методы исследования наноструктур (8 часов).
7. Нанoeлектроника. Квантово-механические (шредингеровские) модели нанoeлектроники (8 часов).
8. Квантовый компьютер и квантовые вычисления (8 часов).

## **Темы семинарских занятий ( 18 часов)**

1. Материалы на основе наноструктурных элементов: нанокристаллы, нанотрубки, наностержни и их производные (4 часа).
2. Субмикронная литография. Нанолитография. Электронная, ионная и рентгеновская литографии. (2 часа).
3. Атомно-силовая микроскопия (2 часа).
4. Локальное анодное окисление металлов (2 часа).
5. Растровый электронный микроскоп. Просвечивающий электронный микроскоп. Полевой электронный микроскоп. Полевой ионный микроскоп (4 часа).
6. Сканирующий электронный микроскоп. Зондовый сканирующий микроскоп. Сканирующий туннельный микроскоп. Сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (4 часа).

## **Учебно-методическое обеспечение дисциплины**

### *Литература*

Основная литература:

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2007.
2. Келсалл Р. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. М.: Интеллект, 2009.

### Дополнительная

1. Драгунов В.П., Неизвестный В.А., Гридчин В.А.. Основы наноэлектроники: Учебное пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000.
2. Воробьев Л.Е., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А. Оптические свойства наноструктур: Учебное пособие. СПб.: Наука. 2001.

3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998.

4. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ. 2001.

5. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия. 2005.

6. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука. 1983.

7. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979.

8. Китаев А., Шень А., Вялый М. Классические и квантовые вычисления. МЦНМО. 1999.

## **Конспект лекций**

### **Введение**

Развитие нанотехнологий в настоящее время является приоритетным направлением для мировой науки и техники. Первые работы по влиянию размера частиц на физические и химические свойства вещества появились еще в 30-е годы прошлого века, но интенсивное исследование структуры и свойств наноматериалов началось на рубеже XX – XXI веков.

Наноструктурированные материалы являются объектом растущего интереса для фундаментальной и прикладной науки, поскольку с уменьшением характерных размеров их структурных единиц до наноуровня они приобретают новые свойства, обусловленные возрастающей ролью поверхностных атомов и квантово-размерными эффектами. Современный интерес к этой наиболее динамично развивающейся области физики связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже

открытых явлений совершенно новых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и наноэлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения.

## **Глава 1. Теоретические причины размерных эффектов в физике**

Под размерными эффектами в физике понимают изменения свойств вещества при ограничении его размеров в одном, двух или трех измерениях. В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по физике наноструктур и нанотехнологиям, которому посвящено большое количество монографий, обзоров и учебников. Рассмотрим коротко основные причины, приводящие к появлению размерных эффектов.

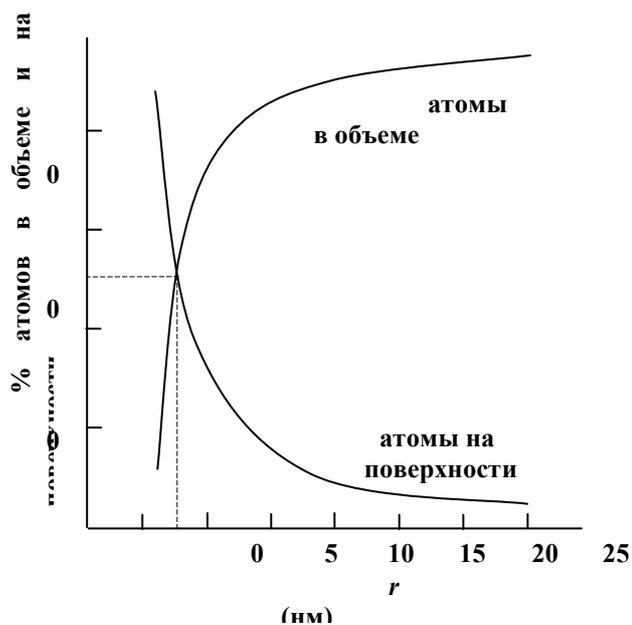
### ***1.1. Влияние поверхности***

Прежде всего, стоит помнить, что атомы, принадлежащие поверхности тела находятся в других условиях, чем объемные, и, следовательно, имеют другие физические свойства. При уменьшении размеров тела происходит рост доли поверхностных атомов и соответственно вклада поверхности в его свойства. Так для массивного тела количество атомов, находящихся на поверхности, примерно на 7 – 8 порядков меньше числа атомов в объеме и их влиянием можно пренебречь. Уменьшение размера приводит к тому, что для частицы при размере порядка нанометров, количество поверхностных атомов может быть сравнимо с количеством атомов в объеме, что проиллюстрировано на рис. 1.1.1.

Доля границ раздела в общем объеме сферической частицы диаметром  $d$  и толщиной границы раздела  $\delta$ , равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[ \frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left( \frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d} . \quad (1.1.1)$$

При значении  $\delta$  от 0,5 до 1,5 нм и среднем размере частицы 10 – 20 нм на поверхностный слой приходится до 50 % вещества.



**Рис. 1.1.1.** Соотношение атомов в объеме и на поверхности для наночастиц разного размера

Таким образом, в отличие от макроскопических тел, в которых, как правило, пренебрегается влиянием поверхности, свойства наносистем будет определять совокупность объемных и поверхностных атомов. В этой связи все термодинамические потенциалы должны содержать члены, отвечающие объемному и поверхностному вкладу. В частности свободная энергия запишется в виде

$$F = F_V + F_S, \tag{1.1.2}$$

где  $F_V = -\int pdV$  и  $F_S = \oint \sigma(\mathbf{n})ds$  – объемный и поверхностный вклады,  $\sigma(\mathbf{n})$  – поверхностное натяжение, зависящее от направления единичного вектора  $\mathbf{n}$ , нормального к поверхности. Зависимость свободной энергии от линейных размеров тела и приводит к появлению различных размерных эффектов: изменению теплоемкости, температуры плавления, температуры структурных фазовых переходов и т.д.

Учет вклада поверхностной энергии  $F_S$ , может привести к тому, что для наночастиц будут реализовываться фазы, которые не наблюдаются для массивного вещества. Пусть для массивного вещества будет устойчива фаза 1. На языке термодинамики это может быть записано как:

$$F_V^1 < F_V^2. \quad (1.1.3)$$

Уменьшение размеров приводит к необходимости учета  $F_s$  и может оказаться, что при тех же условиях для наночастицы будет устойчива фаза 2:

$$F_V^2 + F_s^2 \leq F_V^1 + F_s^1, \quad (1.1.4)$$

Это может привести к структурному фазовому переходу.

Учет поверхностной энергии приводит к отличию теплоемкости наночастиц от теплоемкости массивного тела, поскольку в данном случае:

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}_V}{\partial T} \right) + \left( \frac{\partial \bar{E}_s}{\partial T} \right). \quad (1.1.5)$$

Однако эта формула неокончательная, так как при уменьшении размеров будет меняться и фононный спектр, что приведет к изменению теплоемкости при низких температурах.

Зависимость температуры плавления  $T_m(r)$  наночастиц от их радиуса часто описывается формулой Томсона

$$\frac{T_m(r) - T_m}{T_m} = -\frac{2\sigma v_1}{r L}, \quad (1.1.6)$$

где  $T_m$  и  $L$  – температура и теплота плавления массивного тела,  $v_1$  – объем 1 г вещества. Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что хотя формула (1.1.6) качественно описывает снижение температуры плавления наночастиц, имеются количественные расхождения с экспериментом. Несовершенство формулы Томсона связано с тем, что при ее выводе используется предположение о постоянстве объема частицы в процессе плавления.

Позже были получены более точные формулы для  $T_m(r)$ , которые дают хорошее согласие с экспериментом, в частности [1,2]

$$T_m(r) = T_m \left\{ 1 - \frac{2}{\pi \rho_s L r} \left[ \sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3} \right] \right\}, \quad (1.1.7)$$

где  $\rho_s$  и  $\rho_l$  – плотности твердой и жидкой частиц. Под температурой плавления в данном выражении понимается температура, при которой

твердая и жидкая сферические частицы находятся в равновесии со своим паром. Все выражения, полученные для  $T_m(r)$  в различных работах могут быть записаны в виде

$$T_m(r) = T_m(1 - \alpha/r), \quad (1.1.8)$$

где  $\alpha$  – постоянная, зависящая главным образом от типа вещества.

Универсальное свойство наносистем – сосуществование твердой и жидкой фаз вблизи фазового перехода. Впервые это явление было обнаружено для системы из 13 и 55 связанных атомов – кластеров [3-7]. Область сосуществования в термодинамическом равновесии твердой и жидкой фаз находится ниже температуры, при которой теряет стабильность жидкая фаза, и выше температуры, при которой теряет стабильность твердая фаза [4].

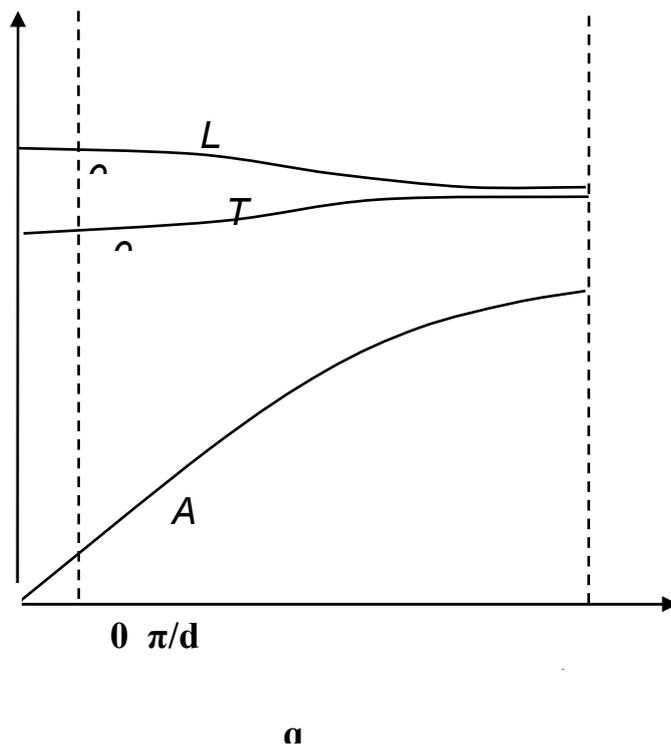
## ***1.2. Изменение фононного спектра***

Изменение колебательного спектра кристаллической решетки при уменьшении частицы до наноразмеров является еще одной причиной возникновения размерных эффектов в твердом теле. При сокращении размеров кристалла в одном, в двух или в трех измерениях из-за отсутствия трансляционной симметрии при анализе динамики решеточных колебаний уже нельзя использовать циклические условия Борна-Кармана. Последние должны быть заменены граничными условиями на поверхности [8]. В результате, прежде всего не реализуются длинные волны с  $\lambda/2 > d$ , где  $d$  – меньший размер. При этом из спектра решеточных колебаний выпадают некоторые частоты (рис. 1.1.2) [9]. Последнее приводит также к изменению формулы Дебая для объемной теплоемкости. Если для макрочастицы пределами интегрирования являются 0 и  $\omega_{max} = \omega_D$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{3\pi^2 u^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \omega^2 d\omega \right), \quad (1.2.1)$$

то для наночастицы пределы интегрирования меняются от некоторого  $\omega_{min}$  до  $\omega_{max} = \omega_D$ :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{3\pi^2 u^2} \int_{\omega_{min}}^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \omega^2 d\omega \right). \quad (1.2.2)$$



**Рис. 1.1.2.** Выпадение некоторых решеточных колебаний в частицах малых размеров ( $\mathbf{q}$  – волновой вектор)

Еще одно следствие ограничения размеров кристалла заключается в появлении новых частот, связанных с поверхностными волнами. Эти колебания быстро затухают по направлению нормали к поверхности, в одномерном случае они имеют локальный характер. Отличием энергетического спектра подобных «поверхностных фононов» заключается в следующем: одна из его ветвей в предельном случае длинных волн переходит

в известные поверхностные релеевские волны, другие колебания образуют особые поверхностные оптические ветви [10,11].

Изменение колебательного спектра при нанограничении приводит к размерной зависимости температуры Дебая  $\theta_D(r)$ . С учетом поверхностного натяжения  $\sigma$  было получено [12]

$$\frac{k_n}{k} = \frac{\theta_D(r)}{\theta_D} \approx 1 + [(2K\sigma\gamma/r) - (3\pi/8rk)], \quad (1.2.3)$$

где  $\theta_D$  – дебаевская температура массивного тела,  $\gamma$  – постоянная Грюнайзена,  $K$  – изотермическая сжимаемость.

### **1.3. Изменение электронного спектра**

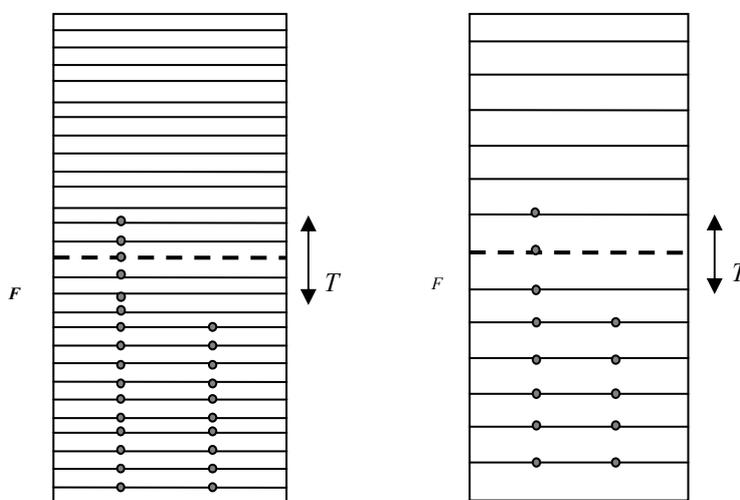
Различие физических условий для атомов, находящихся в объеме и на поверхности, приводит и к различию энергетических спектров электронов, находящихся на поверхности и в объёме кристалла. Всего через несколько лет после создания теории энергетических зон для бесконечной решётки И.Е. Тамм показал принципиальную возможность существования поверхностных электронных состояний [13].

В 1932 г., рассматривая простейшую одномерную модель полубесконечного кристалла как последовательность дельтаобразных потенциальных барьеров, ограниченную потенциальной «стенкой», И.Е. Тамм пришёл к фундаментальному выводу о возможности существования состояний, волновые функции которых локализованы на поверхности кристалла. В трёхмерном случае каждому атому поверхности должно соответствовать одно состояние. Таким образом, концентрация таммовских поверхностных состояний на идеальной поверхности должна быть равна поверхностной концентрации атомов в кристалле, то есть по величине порядка  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>. При малых размерах частиц вклад в проводимость поверхностных электронов может быть соизмерим с вкладом объемных электронов, что приведет к изменению электрических свойств вещества.

Интересным объектом в физике наночастиц являются квантовые точки [14,15]. В качестве примера квантовой точки может служить наночастица

металла или полупроводника с электронами проводимости. Электроны в квантовой точке ведут себя как в трехмерной потенциальной яме, в которой имеется множество стационарных уровней с расстоянием  $\hbar^2/2md^2$ , где  $d$  – размер квантовой точки. Переход с одного уровня на другой может сопровождаться поглощением или испусканием фотона, что приводит к люминесценции. Варьируя размеры квантовой точки можно менять частоту излучения. Это направление рассматривается как перспективное для создания перестраиваемых источников света.

Отличие энергетического спектра нанообъектов от объемных материалов, приводит и к изменению величины электронной теплоемкости. Как известно, для металла и полупроводника теплоёмкость складывается из теплоёмкостей кристаллической решётки и электронов проводимости. Электронный вклад, определяемый соотношением  $C_e = \gamma_e T$ , где  $\gamma_e$  – коэффициент электронной теплоемкости, для массивных веществ является весьма существенным. Оценка электронного вклада в теплоемкость наночастиц весьма затрудняется дискретностью энергетических уровней электронов (рис. 1.3.1б). Подобная дискретность обусловлена ограниченностью числа атомов в частице. Среднее расстояние  $\delta$  между энергетическими уровнями по порядку величины равно  $E_F / N$ , где  $E_F$  – энергия Ферми, а  $N$  – число электронов проводимости.



**Рис. 1.3.1.** Энергетический спектр объемного кристалла (а) и наночастицы (б)

Если  $\delta > kT$  (очень малые частицы, низкие температуры), электронная теплоёмкость может сильно отличаться от значений для массивных тел. Например, в ранних работах по электронной теплоёмкости малых частиц были получены оценки  $\sim 0,2$  (Фрёлих, 1937),  $\sim 0,7$  (Кубо, 1962) от значения электронной теплоёмкости массивного металла. Стоит отметить, что по этой же причине изменятся все физические свойства, которые определяются плотностью состояний.

Теоретическое описание электронной структуры наноматериалов в последние годы продвинулось от рассмотрения простой частицы в потенциальном ящике до намного более сложных подходов, включая конечные эффекты границ, Кулоновские взаимодействия, непараболичность зоны проводимости, вводимое ограничением смещение валентных подзон и др. [16]. Простейший подход основан на модели сферической квантовой потенциальной ямы с бесконечным потенциальным барьером. Энергии носителей квантованы и могут быть определены для полупроводников из выражения:

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{(\hbar\varphi_{l,n})^2}{2m_{e,h}a^2}, \quad (1.3.1)$$

где  $E_{l,n}^e$  – энергия электрона, отсчитываемая от дна зоны проводимости,  $E_{l,n}^h$  – энергия дырки, отсчитываемая от дна валентной зоны,  $\varphi_{l,n}$   $n$ -ый корень первого порядка сферических функций Бесселя,  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки,  $a$  – радиус наночастицы. Спектр поглощения для таких частиц будет определяться соотношением

$$\hbar\omega_{l,n} = E_g + \frac{(\hbar\varphi_{l,n})^2}{2m_r a^2}, \quad m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (1.3.2)$$

где  $E_g$  – запрещенная зона для объемных материалов. Край поглощения, который может быть определен через запрещенную зону, для

наночастицы соответствует низшему переходу и смещен по сравнению с объемным состоянием. Вследствие квантового ограничения ширина запрещенной зоны увеличивается как  $a^{-2}$  с уменьшением размера наночастицы.

### **Контрольные вопросы к главе 1:**

1. Что понимают под размерными эффектами?
2. Как можно классифицировать системы пониженной размерности?
3. Перечислите классические и квантовые причины, приводящие к размерным эффектам.
4. Как изменится выражение для свободной энергии в связи с уменьшением геометрических параметров тела до наноразмеров?
5. Как и почему меняется теплоемкость наноразмерных частиц?
6. Каким образом температура плавления наночастицы зависит от ее размера?
7. Как изменится колебательный спектр кристаллической решетки вследствие ограничения размеров кристалла?
8. В чем отличие электронного спектра нанобъектов от объемных материалов?
9. Что такое таммовские состояния?
10. В каких случаях на поверхности вещества появляются квантовые точки?

## **Глава 2. Методы получения систем пониженной размерности**

К системам пониженной размерности или наноматериалам относят вещества, размеры которых ограничены в одном, двух или трех измерениях. К двумерным системам относят тонкие пленки (2D), к одномерным – нанонити (1D) и к нульмерным – наночастицы (0D). К наноматериалам также можно отнести вещества, внедренные в пористые матрицы, размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне.

### **2.1. Получение тонких пленок**

Основными участниками процесса нанесения пленки являются кристаллическая подложка, которая должна удовлетворять ряду требований (например, возможности эпитаксиального роста продукта на ней), и источник паров целевого продукта или исходных компонентов (тогда одновременно с осаждением на подложку будет происходить и химическая реакция). Методы осаждения пленок подразделяют следующим образом:

1) физические методы осаждения, к которым можно отнести (по типу источника):

- а) катодное (магнетронное) распыление;
- б) лазерное испарение;
- в) испарение при помощи ионного пучка;
- г) термическое испарение за счет резистивного нагрева;

2) химические методы осаждения, английская аббревиатура которых – CVD (chemical vapor deposition) широко распространилась в отечественной научной литературе. В этом случае компоненты пленки транспортируют к подложке в виде паров их летучих соединений.

Получение качественных тонких пленок – сложная многопараметрическая задача. Основными управляющими параметрами процесса получения тонких пленок при осаждении являются кристаллографическая ориентация подложки и качество ее поверхности,

температура подложки, скорость нанесения пленки. Чтобы образовалось покрытие на поверхности твердотельной подложки, частицы осаждаемого материала должны пролететь через среду-носитель и вступить в непосредственный контакт с подложкой. После попадания на поверхность значительная часть частиц должна адсорбироваться на ней, либо за счет химической реакции с поверхностью образовать новое соединение, которое останется на поверхности. Эти частицы могут быть атомами, молекулами, ионами атомов, ионизированными молекулами или маленькими кусочками материала, как заряженными, так и незаряженными. Средой-носителем могут быть жидкость, газ или вакуум.

**Электронно-лучевое испарение.** Резистивный нагрев, используемый во многих испарительных установках, имеет несколько существенных недостатков: загрязнение от нагревателя, тигля, ограничения по относительно низкой мощности нагревательных элементов. Это не позволяет напылять чистые пленки и испарять материалы с высокой температурой плавления с приличной скоростью. Испарение электронным лучом лишено этих недостатков. При этом посредством нагрева нити накала, которая служит катодом, происходит термоэмиссия электронов, причем нить накала располагается не на одной линии с подложкой. Таким образом, исключается появление примесей от материала катода.

Электронно-лучевой разогрев обеспечивает наибольшую гибкость. Лучшие результаты при напылении получаются, если испаряемый материал разместить в небольшом углублении охлаждаемого водой медного нагревателя. Электронный ток 100 – 500 мА эмиттируется вольфрамовой нитью накала, находящейся вне поля прямого видения со стороны испаряемого вещества, и ускоряется высоким напряжением 3 – 10 кВ. Электронный луч с помощью магнитного поля направляется на маленький участок испаряемого вещества, которое локально плавится. Некоторые соединения перед испарением диссоциируют, и от испарителя в первую очередь отделяется компонент, который имеет более высокое давление пара.

Для преодоления этого эффекта различные компоненты соединения испаряются из отдельных источников со скоростями, соответствующими молекулярному составу конденсата.

**Испарение в сверхвысоком вакууме.** Проблемы, связанные с загрязнениями в среде-носителе, легко разрешаются при использовании методов осаждения в сверхвысоком вакууме (при давлении менее  $10^{-6}$  Па). Обычно используются следующие методы нагрева: постоянным током, вихревыми токами, электронной бомбардировкой и лазерным облучением. Держатели, изготавливаются из тугоплавких металлов, которые могут нагреваться при прохождении через них электрического тока. Такие материалы как вольфрам, тантал, платина и графит более предпочтительны для создания лодочек.

**Распыление.** Распыление – это явление передачи момента импульса от налетающей частицы частицам поверхности мишени с последующим отрывом атомов или молекул и переводом их в вакуум. В большинстве случаев ионно-лучевое распыление проводится при энергии ионов 100 – 1000 эВ, что обеспечивает поддержание низкой температуры подложки и ограничивает ее радиационное повреждение. При энергии свыше 100 кэВ ионы проникают так глубоко, что лишь небольшое количество поверхностных атомов распыляется, коэффициент распыления уменьшается. Распыление, таким образом, является процессом, в котором увеличение энергии ионов не эффективно.

**Катодное распыление.** В процессе осаждения тонких пленок материал, который должен напыляться, используется в качестве катода в системе с тлеющим разрядом в инертном газе (Ar или Xe) при давлении 1 – 10 Па и напряжении в несколько киловольт. Подложка, на которую нужно осадить пленку, располагается на аноде. Положительные ионы газа, создаваемые в разряде, ускоряются по направлению к катоду и достигают его с большой энергией, возрастание которой происходит в прикатодной

области. В результате ионной бомбардировки материал с катода распыляется главным образом в виде нейтральных атомов, но частично и в виде ионов. Распыленное вещество конденсируется на всей окружающей площади, в том числе на подложках, расположенных на аноде. Используя магнитное поле, эффективность ионизации около мишени может быть значительно улучшена. В обычных планарных диодных процессах ионы образуются относительно далеко от мишени и вероятность потери своей энергии в результате столкновений достаточно велика.

**Химическое осаждение из газовой фазы.** Химическое осаждение из газовой фазы для получения твердых пленок происходит в процессе химической реакции вещества на горячей поверхности подложки. Осаждаемый материал находится в газообразном состоянии и смешан с инертным газом-носителем. Важность этого метода заключается в возможности его использования для осаждения разнообразных элементов и соединений при относительно низких температурах и атмосферном давлении.

**Лазерная абляция.** Лазерная абляция – это процесс быстрого плавления и испарения материала мишени, используя высокоэнергетическое лазерное излучение, с последующим перемещением материи от мишени к подложке в вакууме. Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения в то время, как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Таким образом, ЛА является неравновесным процессом. Это один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он предоставляет четко ориентированное направление распространения плазмы, наряду со стехиометрическим трансфером материи от мишени к подложке.

**Эпитаксия** – это метод послойного выращивания одного кристаллического твердого тела на поверхности подложки, при котором

растущий кристалл наследует кристаллографическую структуру подложки. По способу доставки материала к поверхности подложки различают три вида эпитаксии: жидкофазную, молекулярно-пучковую и газофазную.

Условно, эпитаксию можно разделить на автоэпитаксию и гетероэпитаксию. В первом случае материал кристаллической подложки и эпитаксиального слоя совпадают. Гетероэпитаксия реализуется, когда материал эпитаксиального слоя отличается от материала подложки. Таким образом, эпитаксиальные методики позволяют выращивать гетероструктуры, что в частности используется при легировании полупроводников.

**Получение моно- и полимолекулярных слоёв.** Поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны образовывать мономолекулярные плёнки на различных поверхностях раздела фаз: вода – воздух; твёрдое тело – жидкость; жидкость – жидкость. Такие плёнки можно рассматривать как двумерные наносистемы. Монослои ПАВ на поверхности раздела вода – воздух впервые были исследованы Ленгмюром, который разработал экспериментальный метод изучения таких плёнок [17].

При определённых условиях на поверхности раздела вода – воздух самопроизвольно образуются структуры с высокой степенью порядка, в которых молекулы (или ионы) ПАВ располагаются таким образом, что полярная группа находится в растворе, а углеводородный радикал ориентирован в воздух под небольшим углом к межфазной поверхности. Процессы самоорганизации в плёнке обусловлены наличием дифильности у молекул ПАВ и могут быть проанализированы с точки зрения взаимодействия полярной группы с водной подложкой и взаимодействием углеводородных радикалов между собой [17-19].

Значительный интерес представляют химические реакции, протекающие в мономолекулярных плёнках. Меняя поверхностное давление, можно контролировать ориентацию молекул в поверхностном слое и тем самым специфически воздействовать на протекание реакций. Так, плёнки Ленгмюра – Блоджетт используют для получения твёрдых наночастиц разной

природы непосредственно в процессе химической реакции или фотохимического восстановления солей металлов [20-23].

Плѐнки, осаждённые на поверхности твёрдых тел, могут образовывать как моно-, так и полислои. Например, если стеклянную пластинку, расположенную вертикально, вытягивать из воды через монослой стеарата бария, находящийся на поверхности воды, то пластинка покрывается слоем ПАВ, в котором углеводородные радикалы ориентированы наружу. В результате поверхность такой пластинки становится гидрофобной. На неё можно наносить следующий слой. Последовательным нанесением слоёв можно получать гидрофильные или гидрофобные поверхности. Плѐнки, построенные из одинаково ориентированных слоёв, называют X-плѐнками, а из противоположно ориентированных – Y-плѐнками. Таким образом, можно получать полислоиные покрытия, толщина которых лежит в пределах нанометровых размеров.

**Кристаллизация аморфных сплавов.** В этом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана, отработано достаточно хорошо. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Кристаллизация аморфных сплавов особенно активно изучается в связи с возможностью создания нанокристаллических ферромагнитных сплавов систем Fe-Cu-M-Si-B (M-Nb, Ta, W, Mo, Zr), имеющих очень низкую коэрцитивную силу и высокую магнитную проницаемость, т.е. мягких магнитных материалов.

## **2.2. Методы получения нанопорошков**

Все методы получения нанопорошков можно условно разделить на две группы. К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах. В качестве химических методов получения нанопорошков обычно используют следующие:

- осаждение;
- термическое разложение;
- пиролиз;
- газофазные химические реакции (восстановление, гидролиз);
- электроосаждение.

Осаждение гидроксидов металлов из растворов солей проводится, в частности с помощью осадителей, в качестве которых используются растворы щелочей натрия и калия. Регулирование pH и температуры раствора позволяет получать высокие скорости кристаллизации и обеспечивать образование высокодисперсного гидроксида. Гель-метод применяется для получения порошков различных металлов и заключается в осаждении из водных растворов гелей нерастворимых металлических соединений.

Восстановление и термическое разложение – обычно следующая операция после осаждения и сушки ультрадисперсных оксидов или гидроксидов. В зависимости от требований к продукту, используют газообразные (водород, оксид углерода) или твердые восстановители. Метод позволяет получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и других металлов получают, например, восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используются углерод, металлы или их гидриды.

Физические методы синтеза нанопорошков основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией при

контролируемых температуре и атмосфере. Фазовые переходы пар – жидкость – твердое тело или пар – твердое тело происходят в объеме реактора или на охлаждаемой подложке (стенках). Исходное вещество испаряется посредством интенсивного нагрева и с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где подвергается быстрому охлаждению. Нагрев осуществляется с помощью плазмы, лазерного излучения, электрической дуги, печей сопротивления, индукционными токами и т.д. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта испарение и конденсация проводятся в вакууме, в потоке инертного газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. Например, в атмосфере гелия частицы имеют меньший размер, чем в атмосфере более плотного газа – аргона. Метод позволяет получать порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al с размером частиц в десятки нанометров.

Известен способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проводников. Проволоки металла диаметром 0,1 – 1,0 мм помещают в реактор между электродами, на которые подается мощный импульс тока  $10^4$ - $10^6$  А/мм<sup>2</sup>. Происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. В результате получается нанопорошок. Процесс проводится в атмосфере гелия или аргона. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) нанопорошки с частицами до 100 нм.

Механические методы основаны на измельчении материалов в мельницах (шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных), гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах. Механически измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, другие хрупкие материалы, причем степень измельчения зависит от их природы. Так, для оксидов вольфрама и молибдена крупность частиц составляет около 5 нм, для железа – около 10 – 20 нм. Положительная сторона механических способов – сравнительная простота технологии и используемого

оборудования, возможность измельчения больших количеств различных материалов и получения порошков сплавов. Недостатки – вероятность загрязнения материала истирающими материалами, трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложность регулирования состава продукта. Независимо от метода получения нанопорошки имеют общую особенность – склонность к образованию агрегатов и агломератов частиц. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и площадь поверхности их объединений (рис. 2.2.1).

В химических методах для снижения степени агломерирования эффективно исключение воды из некоторых стадий процесса. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их капсулирования. Вышеназванная склонность наночастиц осложняет получение компактных материалов. В частности, чтобы преодолеть силы агломерирования, требуются большие механические усилия или повышение температуры спекания.

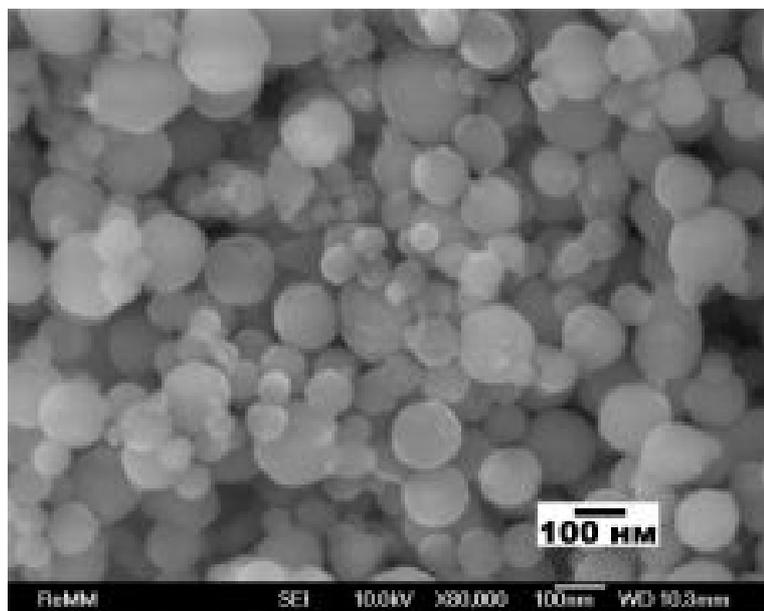
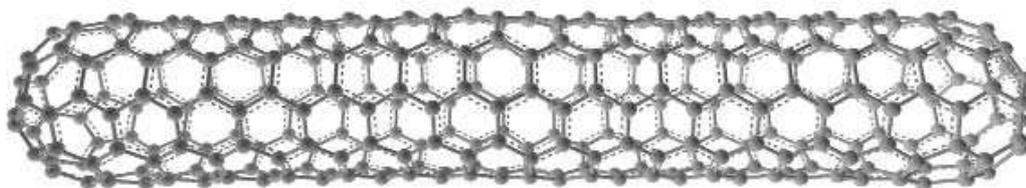


Рис. 2.2.1. Микрофотография нанопорошка алюминия

Очень эффективный метод получения наночастиц, препятствующий их объединению заключается в матричной изоляции вещества. При этом могут быть использованы матрицы с различной геометрией и размером пор (см. п. 2.4).

### **2.3. Получение нанотрубок и нанопроволок**

Углеродные нанотрубки – протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой (рис. 2.3.1).

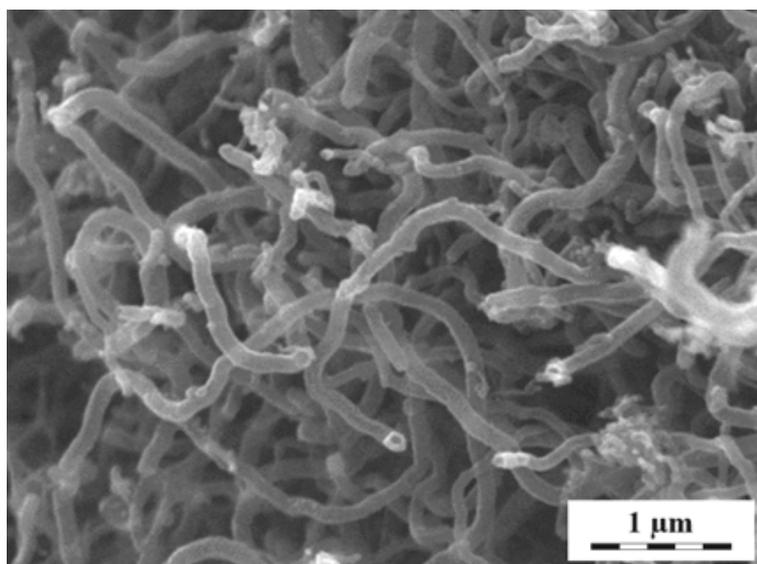


**Рис. 2.3.1.** Схематическое изображение нанотрубки

Наиболее распространённым методом получения углеродных нанотрубок является термическое распыление графитовых электродов в плазме дугового разряда. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около  $100 \text{ А/см}^2$ . В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15 – 25 В, ток разряда несколько десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов 1 – 2 мм. В процессе синтеза около 90 % массы анода осаждается на катоде.

Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм (рис. 2.3.2). Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Ее можно обнаружить, рассматривая осадок на

катоде невооруженным глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60 %.



**Рис. 2.3.2.** РЭМ изображение углеродных нанотрубок

Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре около 1000 К в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Технология получения нанотрубок довольно сложна, поэтому в настоящее время нанотрубки – дорогой материал: один грамм стоит несколько сот долларов США.

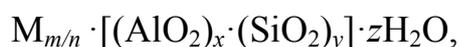
Согласно публикации в журнале «NanoLetters», физикам из нескольких китайских исследовательских центров удалось доработать технологию, которой пользовались ученые по всему миру – технологию химического осаждения атомов углерода из газовой среды. Им удалось синтезировать углеродные нанотрубки длиной до 18,5 см. Цуньшенъ Ванг (Xueshen Wang) и

его коллеги использовали смесь веществ, которые многим известны отнюдь не в качестве химреактивов: свои рекордные нанотрубки китайцы вырастили в атмосфере паров спирта и воды. Правда, эти вещества находились в несколько нестандартных по алкогольным меркам пропорциях: 4 части спирта на 1 часть воды.

Кроме того, китайские ученые использовали водород, продуваемый через специальный реактор, а также сверхтонкий порошок железа и молибдена – это были зерна для затравки реакции. Также пригодилась им пленка из обычных, меньшей длины, нанотрубок – для эффективного удаления «мусора» в виде растущих в неправильных направлениях углеродных цилиндров вкуче с аморфным и потому неинтересным углеродом.

#### **2.4. Создание наноструктур внутри нанопористых матриц**

**Цеолиты и асбесты.** Цеолиты относятся к группе алюмосиликатов, каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров  $AlO_4$  и  $SiO_4$  [24]. Кристаллическая решетка цеолитов имеет регулярную систему полостей, сообщающихся между собой каналами, в которых находятся катионы металлов и молекулы воды. Катионы подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. Вода, при нормальных условиях заполняющая свободный объем кристаллической решетки, может удаляться при нагревании или вакуумной откачке. Состав цеолитов можно представить следующей эмпирической формулой:



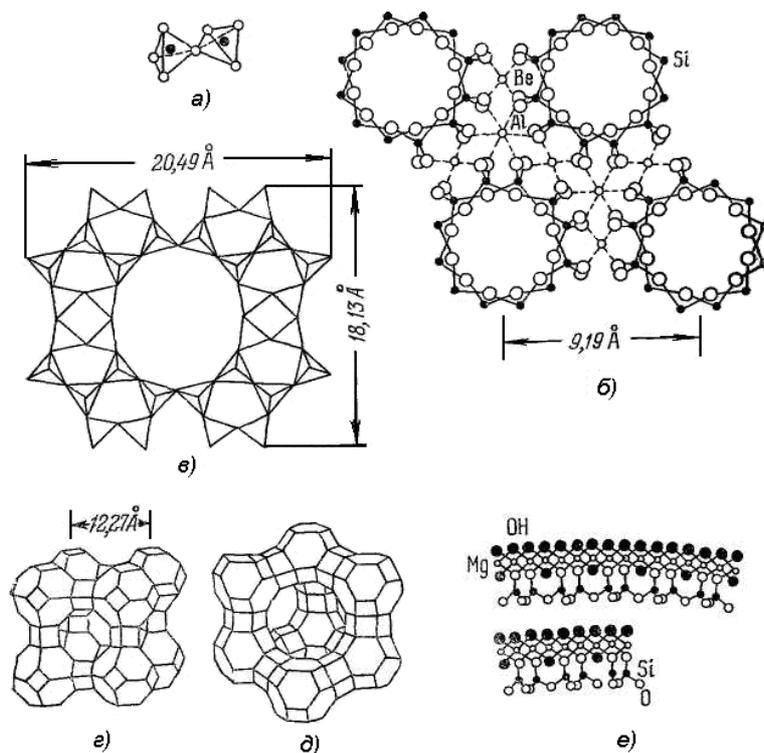
где:  $M$  – катионы металла (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba и др.),  $m$  – число катионов  $M$ ,  $n$  – валентность катиона, отношение  $y/x$  имеет различные значения в зависимости от структуры и обычно находится в пределах от 1 до 5. Часть формулы в квадратных скобках соответствует составу каркаса цеолита и  $z$  – число молекул воды определяются типом цеолита.

В настоящее время известно более 100 синтетических и около 40 природных цеолитов. Их специфической особенностью являются калиброванные размеры окон каналов (от 0,3 до 1 нм), которые определяются строением элементарной решетки каждого типа кристалла. Эта особенность стала причиной и другого довольно частого названия цеолитов – «молекулярные сита». Молекулярные сита – это материалы, которые вследствие своей внутренней структуры могут избирательно адсорбировать молекулы в соответствии с их размерами и формой.

Каркас цеолитов прочен, может выдерживать температуры до 1073 К или сжатие до 100 кбар [25]. Одни цеолиты устойчивы к щелочам (NaA, NaX), другие к кислотам (морденит). Наибольшими диаметрами каналов обладают промышленные цеолиты NaX (фожазит), NaA, морденит. Входы в каналы этих цеолитов образованы кольцами из тетраэдров (рис. 2.4.1).

Максимальные размеры кристаллов синтетических цеолитов ~ 0,1 мм. Природные кристаллы морденита встречаются в виде игл – 0,03×0,04×1 мм. Среди природных цеолитов есть и крупные кристаллы объемом до нескольких мм<sup>3</sup>.

Правильные каналы диаметром 15 – 100 Å имеются у волокнистого минерала хризотил-асбеста (хризотила) Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [25,26]. Монокристаллические слои минерала имеют естественную кривизну 88 Å и при росте сворачиваются внутрь и наружу, что хорошо видно на электронных фотографиях. Пачки волокон диаметром 200 – 300 Å образуют прозрачные кристаллы длиной до нескольких сантиметров. В зависимости от месторождения каналы в асбестах бывают заполнены либо аморфным веществом, либо водой, которая удаляется прогревом до 373 – 423 К, после чего в каналы могут быть введены исследуемые вещества, например, металлы.



**Рис. 2.4.1.** Структуры каркасных алюмосиликатов и хризотил-асбеста. *а)* Сочленение тетраэдров  $AlO_4 - SiO_4$ . Структуры: *б)* берилла, *в)* морденита. Форма полостей цеолитов: *г)* NaA, *д)* NaX, *е)* монокристаллические слои, образующие структуру волокон хризотила [24]

**Мезопористые вещества.** Аналогом цеолитов являются мезопористые мезоструктурированные материалы или МММ [27-30]. Эти материалы, подобно цеолитам, можно называть молекулярными ситами, т.к. они способны разделять молекулы по размерам. По сравнению с цеолитами МММ расширяют диапазон молекулярных сит до 10 нм и более. Кроме того большинство МММ, превосходят все известные типы цеолитов по величине удельной поверхности и объему пор, по крайней мере, в два раза.

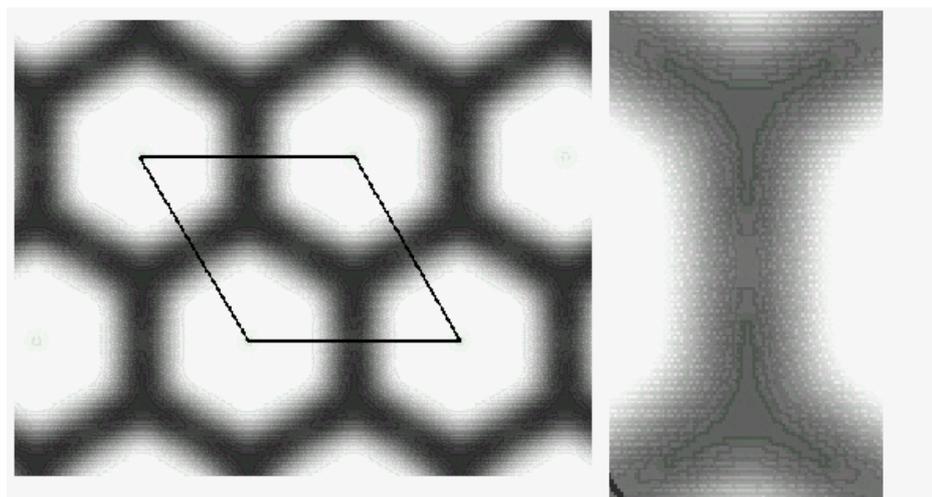
Синтез мезопористых материалов осуществляется путем самоорганизованной сборки структуры из неорганического компонента на мицеллярной поверхности поверхностно-активного вещества (ПАВ) [27]. Особенность молекул ПАВ заключается в том, что они обладают гидрофильной (любящей воду) и гидрофобной (не любящей воду) частью, т.е. они амфифильны. Молекулы ПАВ могут растворяться в воде и в масле,

поэтому они располагаются на границе вода-масло или вода-воздух строго в определенном направлении, гидрофильной частью в воду. При этом образуются так называемые мицеллы.

В качестве ПАВ обычно используют вещества описываемые формулой  $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$  для  $n$  от 12 до 18. В воде такие молекулы диссоциируют с образованием алкиламмониевого катиона с гидрофильной  $[N(CH_3)_3]^+$  и гидрофобной  $[CH_3(CH_2)_{n-1}]$  частями. Уже при очень малых концентрациях в воде ионы ПАВ образуют цилиндрические мицеллы, поверхность которых образована положительно заряженными гидрофильными частями. При введении в такой мицеллярный раствор противоположно заряженных неорганических комплексов, например, анионов  $[SiO(OH)_3]^-$ , эти анионы сорбируются на поверхности мицеллы, вытесняя «собственные» противоионы ПАВ. Одновременно такие мицеллы самопроизвольно образуют регулярную гексагональную упаковку. Далее неорганические комплексы, сорбированные на поверхности мицеллы и в межмицеллярном объеме, полимеризуются (обычно – при нагревании), взаимодействуя друг с другом за счет реакции дегидратации. В результате между мицеллами образуется каркас из аморфной фазы  $SiO_2$ . Органическая часть мицеллы после сушки выжигается прокалкой на воздухе при 700 – 1000 К, при этом остается твердый мезопористый материал.

На рис. 2.4.2 показано строение наиболее популярного представителя этого класса, силикатного материала MCM-41. Этот материал имеет гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок  $h_w = 0,6 - 0,8$  нм и калиброванным размером каналов-пор  $d$ , который можно направленно изменять в диапазоне 3 – 10 нм (а в других МММ с той же структурой – до 30 – 50 нм и более). Удельная поверхность каналов MCM-41 – 1000 – 1200 м<sup>2</sup>/г и удельный объем – до 1 см<sup>3</sup>/г (табл. 1.4.1). Стенки пор МММ имеют разупорядоченную (аморфную) внутреннюю структуру, но сам материал обладает высокоупорядоченной «дальней» структурой. Подобные структуры, имеющие только дальний порядок, характерны для жидких

кристаллов и других жидкоподобных мезофаз, т.е. фаз, промежуточных между аморфными и кристаллическими. Но в данном случае имеем твердый материал, стабильный при нагревании по крайней мере до 973 К, рентгенографический анализ которого показывает отсутствие ближнего порядка и четкое наличие дальнего (до 6 – 8 узких рефлексов в области брегговских углов до 8,0).



**Рис. 2.4.2.** Распределение электронной плотности для MCM-41 [30]

Силикатные и алюмосиликатные МММ могут иметь не только сотовую, но и трехмерную структуру. К таким относятся SBA-16, MCM-48, MCM-50.

**Табл. 1.4.1.**

№	МММ	$d, \text{ \AA}$	$\frac{m^2}{g}$	$\text{cm}^3/g$
1	MCM-41(C-16)	7,0	98 8,0	0,90
2	MCM-41 (C-14)	6,1	11 50,0	0,81
3	MCM-41 (C-12)	4,3	66 0,0	0,57
4	MCM-41 (C-12)	3,8	95 1,0	0,65
5	MCM-41 (C-	2	66	0,57

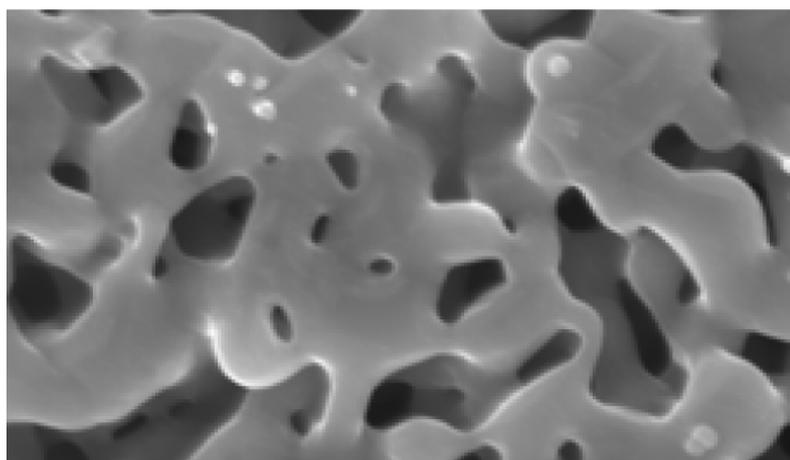
	12)	0,3	0,0	
--	-----	-----	-----	--

**Силикагель.** Силикагель – это высушенный гель кремниевой кислоты пористого строения с исключительно развитой внутренней поверхностью, которая достигает  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Он обладает сильными адсорбирующими свойствами, химически и биологически безвреден, инертен, температура его плавления близка к температуре плавления обычного речного песка. Химическая формула - двуокись кремния  $\text{SiO}_2$ .

Повышая температуру, адсорбированный газ или водяной пар можно удалить с поверхности силикагеля. Это восстановление обычно происходит в течение 2 – 3 часов при температуре около 393 – 453 К.

Силикагель представляет собой тонкодисперсный порошок, либо гранулы размером до 7 мм в диаметре. Цвет гранул может варьироваться от прозрачно-матового до темного с черными включениями. Форма гранул овальная или неправильно сферическая. Размер пор силикагеля лежит в пределах 10 – 500 Å. Введение исследуемого вещества в поры осуществляется из расплава или раствора.

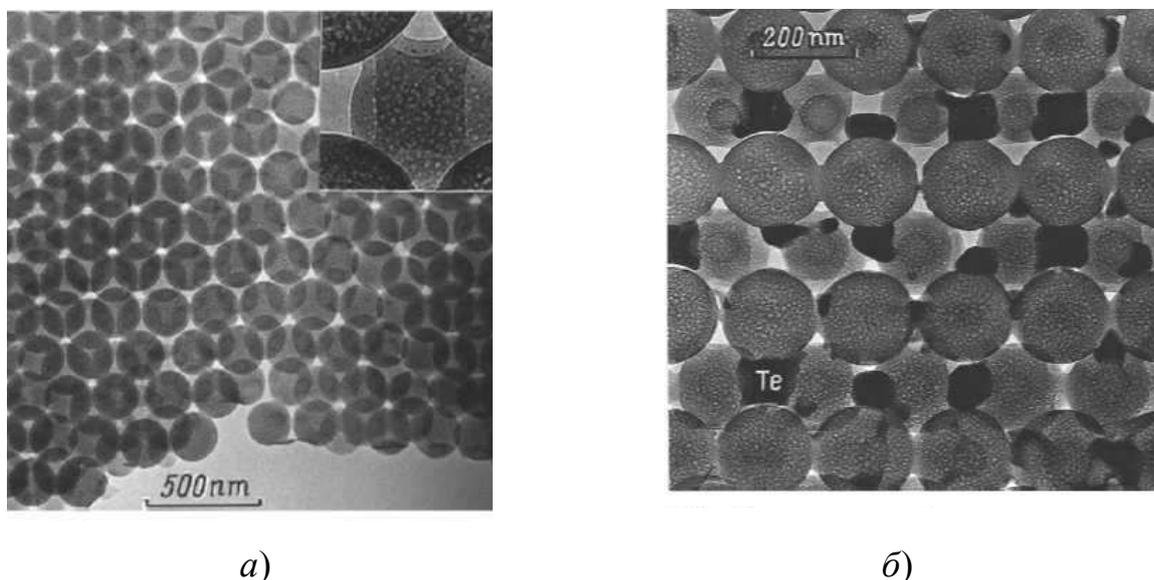
**Пористые стекла.** Пористые стекла получают путем кислотного выщелачивания натриевоборосиликатного стекла, содержащего фтор растворами 3 и 4 М  $\text{HCl}$  (при 373 К). После формования изделия оно обрабатывается кислотой и из него почти полностью извлекается боронатриевая составляющая. Остающееся стекло на 95 – 96 % оказывается кремнеземным [31]. При этом не изменяется форма, размеры и внешний вид изделия. Оно оказывается пронизанным сложными порами, средний диаметр которых 20 – 40 Å (рис. 2.4.3).



**Рис. 2.4.3.** Пористая структура стеклянной мембраны [31]

Варьирование химического состава стекол, режимов отжига и последующей обработки разными растворителями позволяет получать пористые стекла с размером пор от нескольких десятков до 1000 Å.

**Опаловые матрицы.** Для получения трехмерных диэлектрических матриц с регулярной системой пустот и каналов можно использовать синтетический опал. Опалы синтетические и природные, состоят из плотно упакованных аморфных сфер  $\text{SiO}_2$ , достаточно однородных по размерам (200 – 250 нм в диаметре).



**Рис. 2.4.4.** Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры силикатной сферы  $\text{SiO}_2$  (а) и вид опаловой матрицы с теллурием, введенным из расплава (б) [33]

Для получения трехмерной правильной решетки из нанокластеров, необходимо, чтобы сферы  $\text{SiO}_2$  в опале располагались упорядоченно с кубической или гексагональной плотной упаковкой. Тогда и пустоты между сферами будут иметь регулярное периодическое распределение. Поскольку размер сфер  $\text{SiO}_2$  составляет доли микрона, то, как показывают вычисления, пустоты (октаэдрические и тетраэдрические) будут иметь размеры (диаметры вписанных в них сфер)  $\sim 45 - 55$  и  $\sim 85 - 105$  нм соответственно. Они и будут определять максимальный размер «квазиатома» кластерной подрешетки при введении в пустоты опаловой матрицы различных материалов тем или иным способом. При идеальной форме сфер  $\text{SiO}_2$  пустоты в опале соединяются каналами, имеющими в сечении форму треугольника с вогнутыми сторонами. Диаметр вписанного в него цилиндра составляет  $\sim 30 - 40$  нм [32,33]. Такие каналы-капилляры обеспечивают последовательное заполнение всех пор веществом с образованием кластеров при помещении исходного опала в соответствующую среду. Очевидно, что только в «монокристаллических» опалах возможно получение высококачественных трехмерных кластерных структур (рис. 2.4.4)

## **2.5. Получение упорядоченного пористого анодного оксида алюминия**

Анодирование – получение оксидов на поверхности металлов и полупроводников при анодной поляризации в кислородсодержащих средах с ионной проводимостью. Обычно анодирование проводят на постоянном токе в гальваностатическом или потенциостатическом режиме.

В зависимости от вида кислородсодержащей среды, заполняющей межэлектродное пространство, различают анодирование: в водных растворах электролитов, в расплавах солей, в газовой плазме, плазменно-электролитическое.

Анодирование в водных растворах электролитов наиболее распространенный и универсальный способ, легко поддающийся

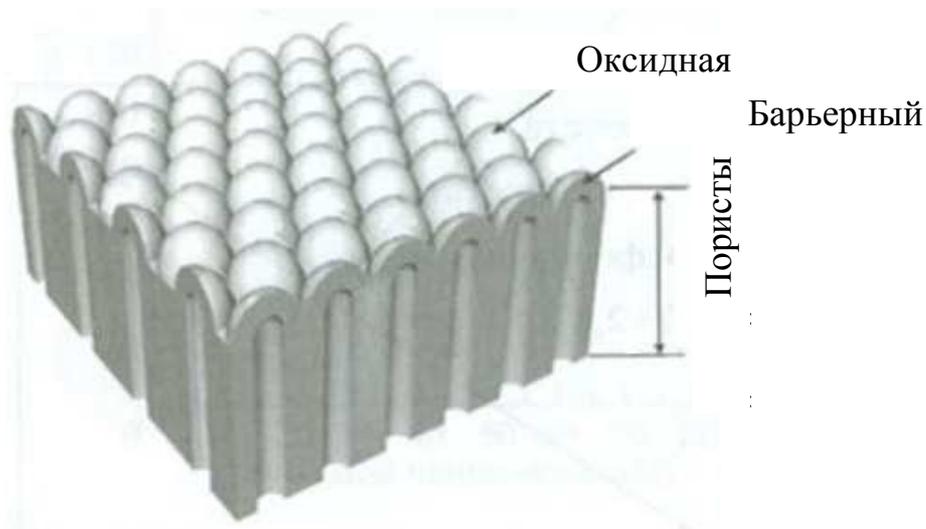
автоматизации. В качестве электролитов применяют водные растворы кислот и солей. Наиболее распространенный электролит при анодировании алюминия – водный раствор серной кислоты. Катод выполняют из свинца, графита или коррозионно-стойкой стали.

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) характеризуется рядом свойств, которые делают его перспективным материалом для создания наноструктур [34]:

- регулярная, близкая к идеально упорядоченной, структура;
- простота управления размерами пор посредством выбора режимов формирования оксида;
- широкий диапазон размеров пор (10 нм до 1 мкм);
- высокая однородность плёнок, получаемых на большой площади.

ПАОА представляет собой массив плотноупакованных гексагональных ячеек, в центре каждой из которых имеется вертикальный полый канал (рис. 2.5.1). Строение ПАОА характеризуется следующими параметрами, определяющими области применения и свойства оксида:

- 1) размер оксидной ячейки (период пористой структуры), который представляет собой диаметр окружности вписанной в шестиугольную проекцию ячейки;
- 2) диаметр поры;
- 3) толщина барьерного слоя;
- 4) толщина пористого слоя.



**Рис. 2.5.1.** Схема строения пористого оксида алюминия [34]

Геометрические характеристики оксида зависят от типа электролита, электрических параметров и времени формирования пленки. В результате экспериментальных исследований была установлена линейная зависимость между размером оксидной ячейки и напряжением формирования оксидной пленки [34]:

$$D_C = -1,7 + 2,8U_A, \quad (2.5.1)$$

где  $D_C$  – размер оксидной ячейки, а  $U_A$  – анодное напряжение.

Выбор типа кислоты, входящей в состав электролита, является определяющим фактором для диаметра пор оксидной пленки (табл. 2.5.1) [34].

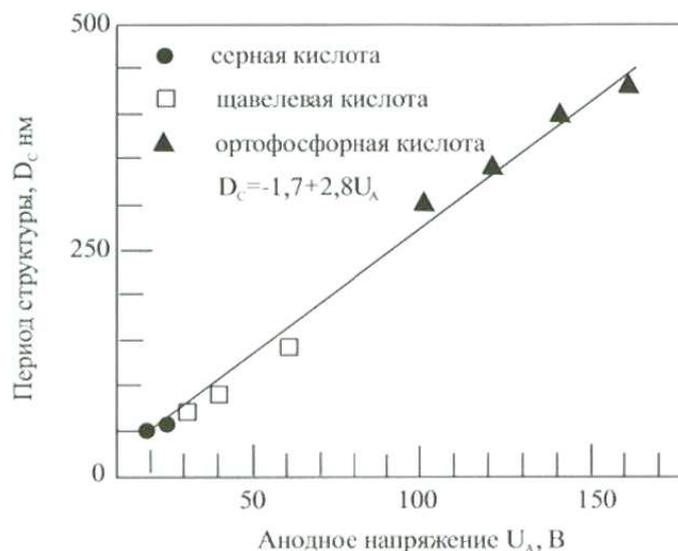
**Табл. 2.5.1**

Электролит	Напряжение формирования, В	Диаметр оксидной ячейки, нм	Диаметр пор, нм	Толщина барьерного оксида
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 – 25	13 – 65	8 – 40	5 – 25
(COOH) <sub>2</sub>	30 – 60	80 – 160	50 – 120	30 – 60
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60 – 150	150 – 400	120 – 250	60 – 150

Зависимость диаметра оксидной ячейки от состава электролита представлена на рис. 2.5.2. Диаметр оксидной ячейки в интервале от 150 до 300 нм в однокомпонентных электролитах не достигается. Для получения размера оксидной ячейки в заданном диапазоне необходимо ввести в ортофосфорную кислоту небольшое количество серной или щавелевой кислоты.

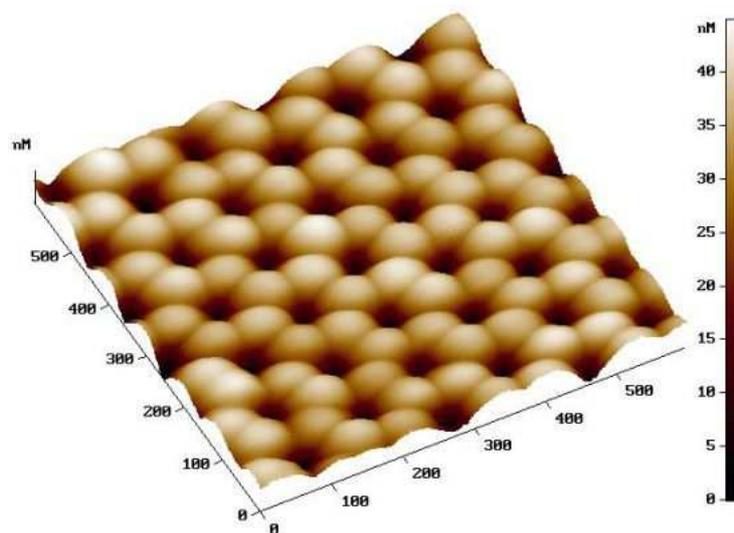
Существует возможность формирования идеально упорядоченных структур ПАОА (рис. 2.5.3). Этот результат может быть достигнут несколькими способами:

1. Анодное полирование алюминия в  $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_3\text{OH} = 1 : 3$  позволяет достичь формирования упорядоченного рельефа. При этом необходимо помнить, что данный раствор взрывоопасен при инициации электрическим зарядом.
2. Применение двустадийного анодирования дает возможность получения упорядоченной пористой структуры на поверхности алюминия. Первая стадия включает в себя создание упорядоченного рельефа границ раздела оксид/металл в течение некоторого времени. Затем выполняется селективное удаление анодной пленки. На второй стадии при температуре  $90\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности алюминия формируется упорядоченная пористая структура в растворе 20 г/л  $\text{CrO}_3$  и 35 г/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Рис. 2.5.2.** Зависимость периода расположения пор от напряжения

Такие способы применимы только для достаточно толстых пленок, толщина которых достигает более 100 мкм, т.к. при подготовке поверхности удаляется несколько десятков микрометров поверхностного слоя.



**Рис. 2.5.3.** Рельефное изображение самоорганизующейся матрицы пористого  $Al_2O_3$ , полученное методом зондовой сканирующей микроскопии

### **Контрольные вопросы к главе 2:**

1. Перечислите физические и химические методы получения тонких пленок.
2. Чем отличаются методы термического напыления от методов катодного напыления?
3. В чем разница между методами вакуумного и плазменного напыления тонких пленок?
4. Каковы достоинства метода магнито-плазменного напыления по сравнению с другими методами?
5. Как осуществляется получение пленок Ленгмюра-Блоджетт?
6. На чем основаны физические методы получения нанопорошков?
7. В чем достоинства и недостатки механических методов получения нанопорошков?
8. Каким образом получают нанопорошки с помощью химических методов?
9. Какой способ получения углеродных нанотрубок является самым распространенным?
10. Какие пористые материалы используются для получения нанокомпозитов?
11. В чем заключаются особенности строения кристаллической решетки цеолитов?
12. Как осуществляется синтез мезопористых наноматериалов (MCM и SBA)?
13. В чем особенности получения пористых пленок методом анодирования?

## **Методы исследования наноматериалов**

Для исследования наноматериалов в принципе могут применяться практически те же методы, что и для исследования объемных материалов. Однако у наноматериалов существует особая специфика, которая заключается в предъявлении повышенных требований к разрешающей способности методов. Таким образом, можно выделить ряд методов, применение которых позволяет учесть специфику наноматериалов:

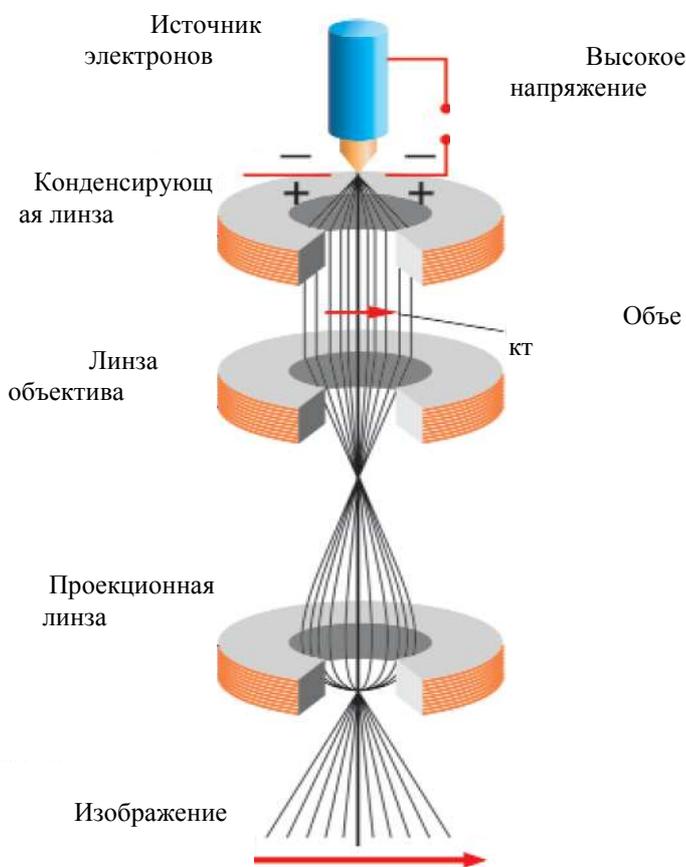
- электронная микроскопия;
- зондовая микроскопия;
- метод ядерного магнитного резонанса;
- диэлектрическая спектроскопия.

### **3.1. Электронная микроскопия**

По сравнению со световыми микроскопами, разрешающая способность которых ограничена пределом Релея, согласно которому разрешение микроскопа не может быть больше половины длины волны освещающего объект света, применение электронного луча с малой длиной волны позволяет существенно увеличить разрешающую способность до нанометрового диапазона [35-39]. В 1931 г. Р. Руденберг получил патент на просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), а в 1932 г. М. Кнолль и Э. Руска построили первый просвечивающий микроскоп, применив магнитные линзы для фокусировки электронов. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) был изобретен в 1952 г. Чарльзом Отли. И лишь после ряда технических усовершенствований он был внедрен в производство в середине 60-х годов.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Схема работы просвечивающего электронного микроскопа приведена на рис. 3.1.1. Электроны эмитируются посредством термоэлектронной эмиссии из нити накаливания как в обычной лампе накаливания. Затем электроны ускоряются высокой разностью потенциалов и фокусируются на образце

электромагнитными линзами. Прошедший через образец луч содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности, которые используются при формировании изображения.

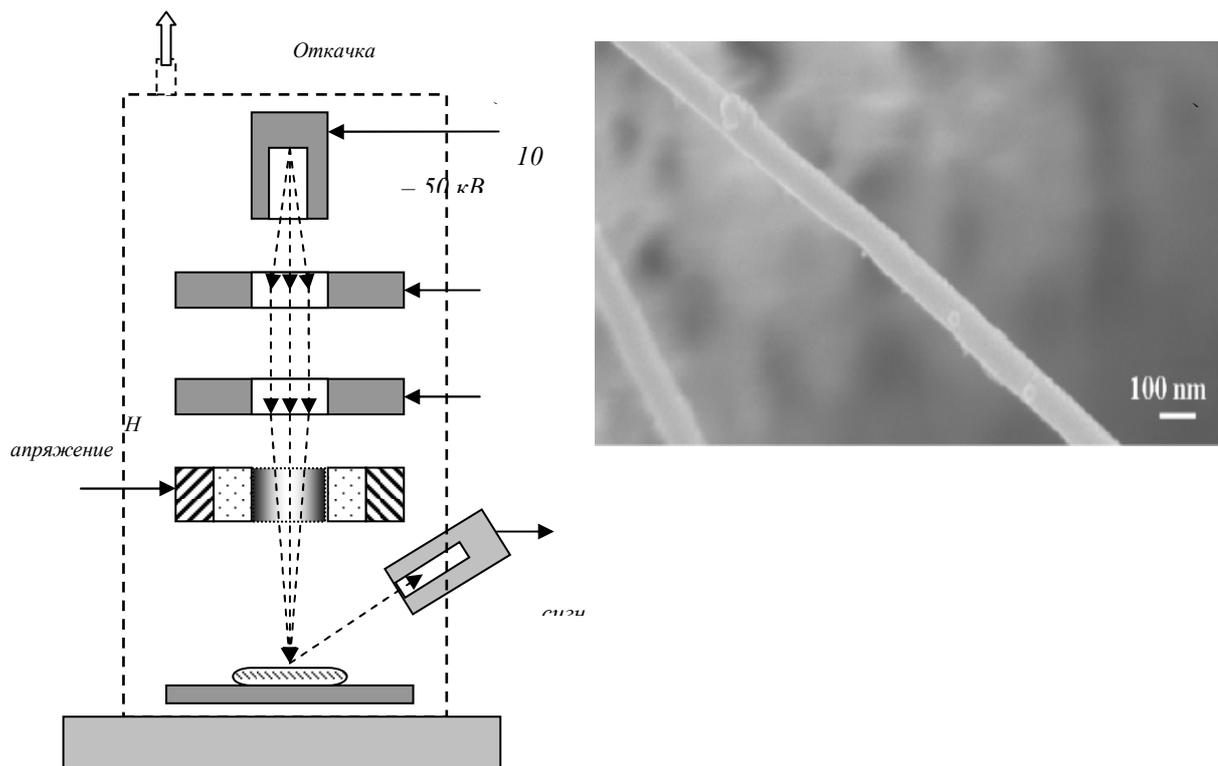


**Рис. 3.1.1.** Схема работы ПЭМ

Просвечивающая электронная микроскопия дает возможность получить в одном эксперименте изображения с высоким разрешением и микродифракционные картины одного и того же участка образца. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают разрешение до 0,1 нм и размер участка, с которого снимается микродифракционная картина, до 50 нм. По полученному изображению можно судить о строении материала, а по дифракционной картине – о типе кристаллической решетки.

**Растровая электронная микроскопия (РЭМ).** В растровом электронном микроскопе изображение исследуемого объекта формируется

при сканировании его поверхности точно сфокусированным лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5 – 1000 нм. Процесс работы РЭМ аналогичен телевизионной развертке (рис. 3.1.2). Тонкий луч электронов при помощи отклоняющей системы обегает образец построчно и синхронно передает сигнал на экран. Источником электронов обычно служит вольфрам, из которого в результате термоэлектронной эмиссии испускаются электроны.



**Рис. 3.1.2.** Принцип работы растрового электронного микроскопа (а) (1 – электронная пушка, 2 – конденсорная линза, 3 – линза объектива, 4 – отклоняющая система, 5 – исследуемый образец, 6 – детектор отраженных электронов) и изображение нанопроволоки AgI, полученное с помощью РЭМ (б)

В зависимости от механизма регистрирования сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим отражённых электронов, режим вторичных электронов, режим катодолюминесценции и др. Разработанные методики позволяют исследовать

не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур.

Для формирования картины поверхности используют отраженные электроны и вторичные электроны. Создаваемые ими сигналы после их регистрации приборами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения на электронно-лучевой трубке, развертка которой синхронна со смещением электронного зонда. Таким образом, между каждой точкой на поверхности образца ставится в соответствие точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость изображения пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

При использовании сигнала от отраженных электронов получается информация от слоя толщиной 1 – 2 мкм и диаметром существенно большим зоны падения электронного луча. Изображение поверхности получается с не очень высоким разрешением, зато отличается сильным черно-белым контрастом.

При использовании сигнала от вторичных электронов достигается наибольшее разрешение, так как вторичные электроны возникают в слое толщиной порядка 1 нм, а зона их возникновения ограничена областью вокруг падения электронного луча. Контрастность изображения несколько ниже, чем при использовании отраженных электронов, однако оно имеет стереометрический характер.

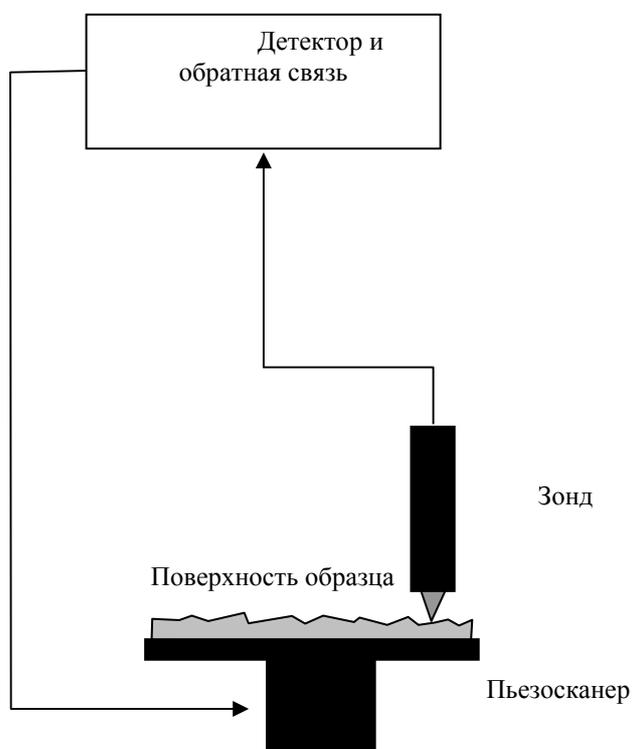
Важным достоинством РЭМ является сочетание большой разрешающей способности (до 5 – 10 нм) с большой глубиной фокуса. Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов.

### **3.2. Зондовая микроскопия**

Данная группа методов является наиболее широко используемой в области наноматериалов и нанотехнологий [40-50]. Основная идея всех методов этой группы заключается в использовании зонда – устройства

считывания информации с поверхности исследуемого материала (рис. 3.2.1). В зависимости от типа используемого зонда различают несколько разновидностей зондовых микроскопов: сканирующий туннельный микроскоп, сканирующий атомно-силовой микроскоп, сканирующий магнитный микроскоп и т.д.

Перемещение образца по координатам  $x$  и  $y$  в процессе сканирования осуществляется при помощи пьезосканера, работающего в линейном режиме. Пьезосканер обычно изготавливается из керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС), поскольку она обладает наибольшим пьезомодулем. Возможна и другая конструкция СЗМ, когда зонд перемещается над образцом.

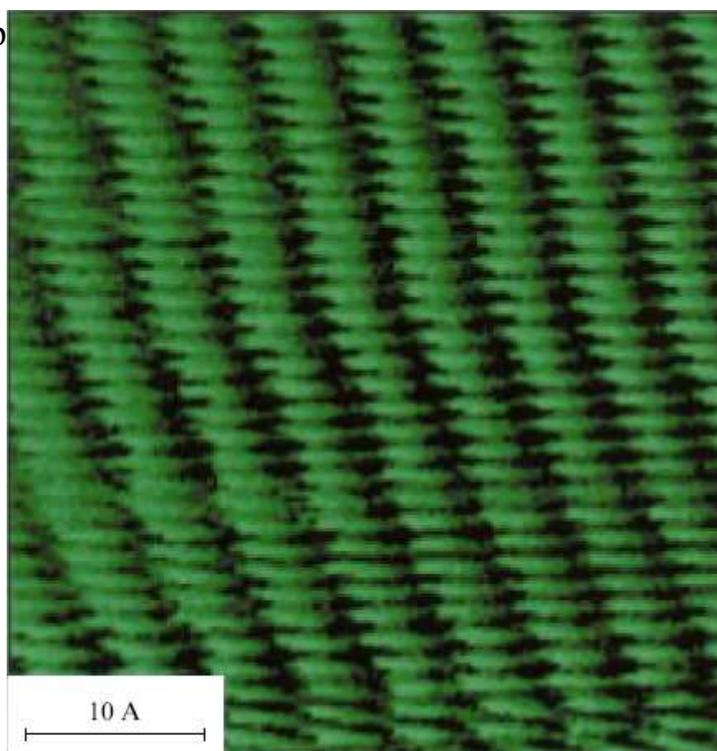


**Рис. 3.2.1.** Схема зондового сканирующего микроскопа

**Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).** В этом методе в качестве зонда используется электропроводящее острие. Между зондом и образцом создается электрическое напряжение порядка  $0,1 - 10$  В. В зазоре возникает туннельный ток величиной около  $1 - 10$  нА, который зависит от

свойств и конфигурации атомов на исследуемой поверхности материала. Этот ток регистрируется приборами. Туннельным этот метод называется в связи с тем, что ток возникает вследствие туннельного эффекта, а именно квантового перехода электрона через область, запрещенную классической механикой. Этой областью и является зазор величиной 2 – 10 Å между кончиком иглы и ближайшей точкой поверхности исследуемого материала. Энергия туннелирующих электронов составляет порядка 1 эВ. В современных приборах реализуют режим, при котором величина туннельного тока поддерживается постоянной за счет приборной реализации обратной связи, меняющей величину зазора. Таким образом, изменение положения зонда в процессе сканирования будет повторять рельеф поверхности исследуемого образца. В наиболее благоприятных условиях метод сканирующей туннельной микроскопии обеспечивает разрешение по плоскости (координаты  $x$  и  $y$ ) до 1 Å, а по высоте (координата  $z$ ) – до 0,01 Å.

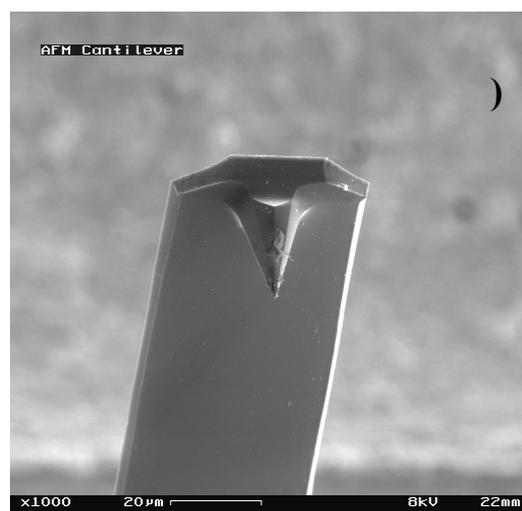
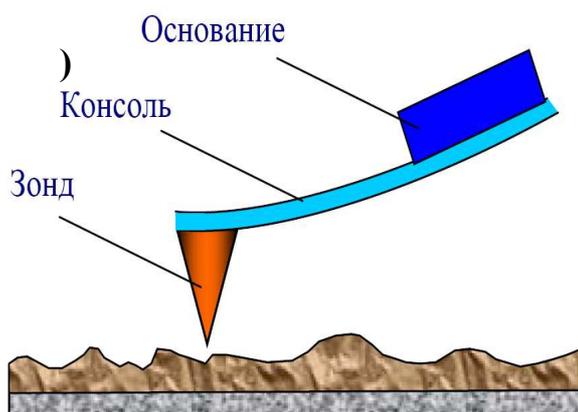
Ограничениями метода сканирующей туннельной микроскопии являются обязательность электропроводности материала исследуемого образца и необходимость высокого или сверхвысокого вакуума и низких температур (до 50 – 100 К) для получения высоких разрешений. В то же время для разрешения в диапазоне порядка 1 нм эти требования необязательны. На рис. 3.2.2 в качестве примера приведен снимок поливинилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF – TrFE 70:30), полученный пр



**Рис. 3.2.2.** СТМ изображение монослоя P(VDF – TrFE 70:30) на графитовой подложке

**Атомно-силовая микроскопия (АСМ).** В режиме АСМ регистрируют изменение силы взаимодействия кончика зонда (иглы) с исследуемой поверхностью. Игла располагается на конце консольной балки с известной жесткостью, способной изгибаться под действием небольших сил, возникающих между поверхностью образца и вершиной острия. Балка с иглой носит название кантилевера (рис. 3.2.3). Деформация кантилевера измеряется по отклонению лазерного луча, падающего на его тыльную поверхность, или с помощью пьезорезистивного эффекта, возникающего в материале кантилевера при изгибе.

Имеется несколько вариантов метода атомно-силовой микроскопии. При контактном режиме кончик иглы (алмазной, фуллеритовой или кремниевой с упрочняющим покрытием) в рабочем состоянии непрерывно находится в контакте с исследуемой поверхностью. При простоте реализации этого метода имеется и недостаток – возможность повреждения исследуемого материала или иглы.



**Рис. 3.2.3.** Контакт кантилевера с поверхностью в АСМ (а) и его электронная фотография (б)

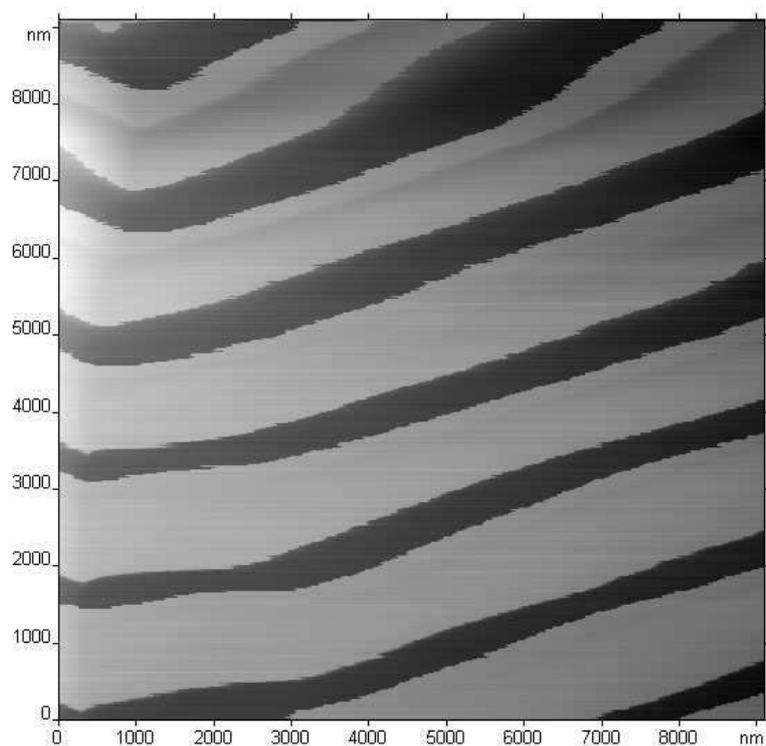
При резонансном режиме (режим «обстукивания») проводится измерение параметров собственных колебаний кантилевера (резонансные частоты, затухания колебаний, сдвиг фаз между воздействующей силой и смещением).

Для получения изображения электрической и магнитной структуры поверхности используют безконтактный режим, при котором зонд находится на некотором расстоянии над поверхностью. Для снятия изображения магнитной структуры используют кантилеверы, у которых зонд покрыт магнитным материалом. Соответственно, для получения картины распределения зарядов используют кантилеверы, у которых зонд покрыт проводящим материалом. На рис. 3.2.4 показан скан доменной структуры сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС) с использованием зонда покрытого золотом.

Все разновидности зондовой микроскопии отличаются друг от друга выбором соответствующего зонда. При этом могут быть исследованы следующие характеристики поверхности:

- плотность электронных состояний;
- оптические свойства с применением оптического сканирующего микроскопа ближнего поля;
- локальная температура поверхности – сканирующим тепловым микроскопом;
- диэлектрические постоянные – сканирующим емкостным микроскопом;

- магнитную структуру поверхности – магнитным микроскопом в силовом или резонансном режиме;
- слой Гельмгольца – сканирующим электрохимическим микроскопом;
- распознавание биологических молекул;
- химическую информацию.



**Рис. 3.2.4.** АСМ изображение доменной структуры монокристалла триглицинсульфата. Снимок получен авторами в бесконтактном режиме

### ***3.3. Ядерный магнитный резонанс***

Явление ядерного магнитного резонанса широко используется в физике твердого тела для определения локальных характеристик веществ, содержащих ядра с отличным от нуля спином [51]. Данный метод применяется и для исследования низкоразмерных систем [52,53].

Для проводящих веществ в результате взаимодействия электронов проводимости с ядром происходит сдвиг линии ЯМР относительно диэлектрических веществ, содержащих аналогичные ядра (сдвиг Найта) [54].

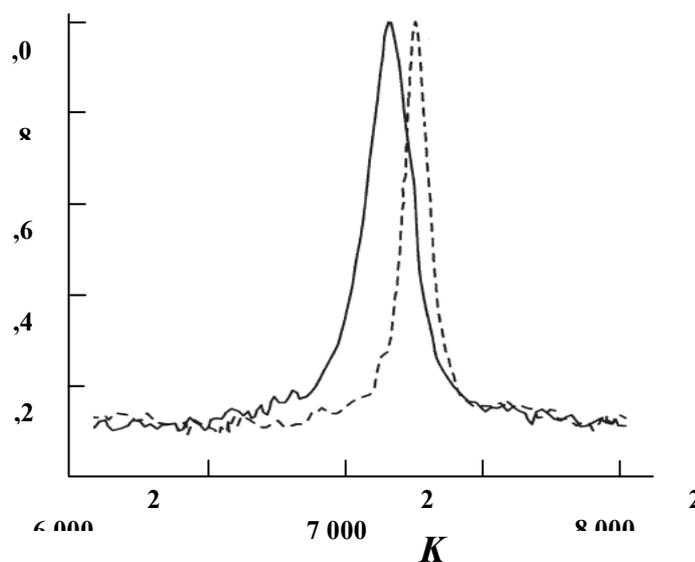
Величина сдвига прямо пропорциональна парамагнитной восприимчивости электронов проводимости и описывается выражением

$$K = \frac{8\pi}{3} \frac{\chi_p}{N_0} \overline{|\chi_F(0)|^2}, \quad (3.3.1)$$

где  $N_0$  – число ядер в единице объема,  $\overline{|\chi_F(0)|^2}$  – средняя плотность вероятности нахождения электронов на сфере Ферми в месте расположения ядра.

Сдвиг Найта был обнаружен для малых частиц ртути, олова и меди [54-56]. Было показано, что величина найтовского сдвига для ртути в пористых углях относительно объемной ртути находится в пределах погрешности измерений [57]. Тогда как для пористых стекол, заполненных ртутью, было обнаружено, что различие в сдвиге Найта в сравнении с объемной ртутью весьма существенно [58].

Для спектров ЯМР, наблюдается уширение линий относительно объемных материалов, связанное с усреднением локальных свойств частиц, имеющих разный размер. В частности было обнаружено уширение спектральной линии ЯМР для активированных углей, наполненных ртутью (рис. 3.3.1).



**Рис. 3.3.1.** Спектры ЯМР  $^{199}\text{Hg}$  в активированном угле (1) и объемной ртути (2) при температуре 250 К

### 3.4. Диэлектрическая спектроскопия

Вид частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости позволяет судить о механизмах диэлектрической поляризации и потерь, получить количественные значения характеристических частот и диэлектрических вкладов этих механизмов [59]. В отличие от ЯМР методов, позволяющих изучать локальные свойства твердых тел, диэлектрические методы дают отклик всей системы в целом в результате пространственного усреднения локальных свойств [60].

В случае одного времени релаксации  $\tau$  частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается формулой Дебая

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.4.1)$$

а мнимая и действительная части будут определяться как

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3.4.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3.4.3)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  – статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  – глубина дисперсии,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота. Для нахождения выражения для  $\tau$  может быть использовано уравнение Ландау-Халатникова для малых значений  $P$  и  $E$  [61]

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (3.4.4)$$

где  $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $T_C$  – температура фазового перехода,  $\xi$  – коэффициент затухания колебаний. Из (3.4.4) можно получить выражение для  $\tau$  вблизи фазового перехода при температуре  $T < T_C$ :

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \frac{\xi}{\alpha_0(T_C - T)}. \quad (3.4.5)$$

В теории Коула-Коула в отличие от теории Дебая используется не одно время релаксации  $\tau$ , а симметричная функция распределения времен релаксации с наиболее вероятным значением  $\tau_0$

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}}, \quad (3.4.6)$$

где  $\lambda$  – ширина спектра времен релаксации.

Ассиметричная функция распределения времен релаксации была рассмотрена в теории Гаврильяка-Негами [62]. Диэлектрическая проницаемость с учетом асимметричности функции распределения

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^\alpha}, \quad (3.4.7)$$

где  $\alpha$  – параметр, характеризующий асимметричность спектра времен релаксации. При исследовании методом диэлектрической спектроскопии ультратонких сегнетоэлектрических пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом было обнаружено, что имеет место дебаевский тип диэлектрической релаксации и время релаксации  $\tau$  зависит от толщины пленки [63].

### 3.5. Другие методы исследования

Существуют методы исследования поверхности твердых тел, основанные на анализе энергетических спектров отраженных излучений, возникающих при облучении изучаемого материала электронами, ионами или фотонами.

**Электронная Оже-спектроскопия.** Этот метод основан на энергетическом анализе вторичных Оже-электронов [64,65]. Эффект Оже назван по имени французского физика, открывшего его в 1925 г. Падающий электрон выбивает электрон внутренней оболочки атома. В результате возбуждения атомов на поверхности образца наблюдается эмиссия вторичных электронов. Малая доля из них (порядка  $10^{-5}$ ) покидает образец в результате межорбитальных переходов без одновременного испускания фотонов (квантов рентгеновского излучения). Такие электроны называются Оже-электронами. Кинетическая энергия Оже-электрона определяется разницей энергий внутренней оболочки, с которой электрон был выбит, и

энергией более высоколежащего энергетического уровня, откуда на образовавшуюся вакансию переходит электрон с выбросом Оже-электрона. По энергии Оже-электронов можно судить о свойствах атомов, которые их испустили.

Таким образом, анализ энергетических спектров Оже-электронов позволяет судить о химическом составе поверхностного слоя исследуемого вещества, а в ряде случаев также дает сведения о химических связях атомов в нем. Существует возможность определения всех элементов тяжелее гелия. В приборах реализующих электронную Оже-спектроскопию энергия электронов в падающем пучке составляет 0,1 – 3 кэВ. При этом исследуется состав поверхности на глубине 0,5 – 3,0 нм. Основной вклад в сигнал дают первые два-три слоя атомов. Разрешение по поверхности определяется диаметром первичного пучка электронов и составляет до 50 нм.

**Масс-спектроскопия вторичных ионов.** При этом методе происходит распыление поверхности исследуемого материала пучком ионов с последующим анализом продуктов распыления, а именно выбитых вторичных ионов. Вторичные ионы несут информацию о химическом составе 2 – 3 поверхностных атомных слоев в зоне зонда и исследуются посредством масс-спектрометра. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять все химические элементы, включая водород и гелий. Разрешение по глубине составляет 1 – 10 нм, а по поверхности зависит от устройства формирования ионного пучка и может составлять от 3 мм до 500 нм, а при использовании специальных источников ионов и до 40 нм [64,65].

**Лазерный микрозондовый анализ.** Метод основан на использовании пучка импульсного лазерного излучения, под действием которого происходит испарение микрообъема материала из выбранной точки поверхности и его ионизация. Образующиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Исследование материала проводят в вакууме. Длительность импульса излучения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра составляет 30 нс и менее. Диаметр пятна достигает 100 – 500 нм. Благодаря

относительно малой плотности энергии в пятне ( $10^8 - 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>), невысокой начальной энергии испарившихся ионов (порядка 60 эВ) и малому рассеянию этой энергии обеспечивается высокая чувствительность анализа при весьма низких содержаниях элементов. Метод позволяет исследовать все виды материалов и анализировать как положительные, так и отрицательные ионы всех химических элементов, а также разрешать изотопы и идентифицировать органические радикалы. Недостатком метода является достаточно низкая точность определения количественного содержания элементов (для основных элементов погрешность до 10 %, а для элементов, присутствующих в очень малом количестве – до 30 %).

### *Экзаменационные вопросы:*

1. Перечислите требования, предъявляемые к методам исследования наноматериалов.
2. Какую информацию о кристалле можно получить с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии?
3. Каким образом формируется изображение в растровом электронном микроскопе?
4. От чего зависит разрешающая способность электронного микроскопа?
5. В чем особенности метода сканирующей туннельной микроскопии?
6. В каких режимах можно исследовать образцы с помощью атомно-силового микроскопа?
7. Какие характеристики поверхности могут быть исследованы с помощью метода зондовой микроскопии?
8. От чего зависит разрешающая способность атомно-силового микроскопа?
9. Как явление ядерного магнитного резонанса может быть использовано для исследования низкоразмерных систем?
10. В чем отличие метода диэлектрической спектроскопии от ЯМР-метода?
11. Какую информацию об исследуемом материале можно получить методами ОЖЕ-спектроскопии?
12. В чем достоинства метода масс-спектроскопии вторичных ионов?
13. На чем основан метод лазерного микрозондового анализа?